

Федеральное агентство по образованию
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)

А.А. Писарев, И.В.Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярко

Проницаемость водорода через металлы

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 621.039.6(075)

ББК 22.333я7

П 81

Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие /

А.А. Писарев, И.В. Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярко. М.: МИФИ, 2008. – 144 с.

Рассмотрены основные закономерности проницаемости водорода через металлы. Это направление научно-технических исследований является актуальным как для конкретных задач реализации проекта ИТЭР (анализ утечек трития через конструкционные материалы в термоядерных реакторах), так и в целом для водородной энергетики. Пособие суммирует результаты исследований за последние годы, опубликованные в журнальных статьях.

Учебное пособие предназначено студентам кафедры «Физика плазмы» и молодым специалистам, специализирующимся по взаимодействию плазмы с поверхностью.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент доц., канд. физ.-мат. наук Г.И. Жабров

ISBN 978-5-7262-1089-6

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

ГЛАВА 1

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ

В процессе проникновения водорода через металлическую мембрану можно выделить две основные стадии: проникновение через поверхность и перемещение в глубине металла, т.е. собственно диффузию.

1.1. Закон Фика

Атомы водорода в кристаллической решетке твердого тела либо могут находиться в равновесных межузельных положениях, либо быть захваченными в различного рода дефектах. Водород в дефектах обычно сильно связан, и его транспорт, как правило, затруднен. Поэтому транспорт водорода обычно происходит за счет перемещения между узлами решетки атомов водорода.

На рис.1.1 схематически показаны три положения атома водорода (черный кружок) в кристаллической решетке атомов металла (белые кружки).

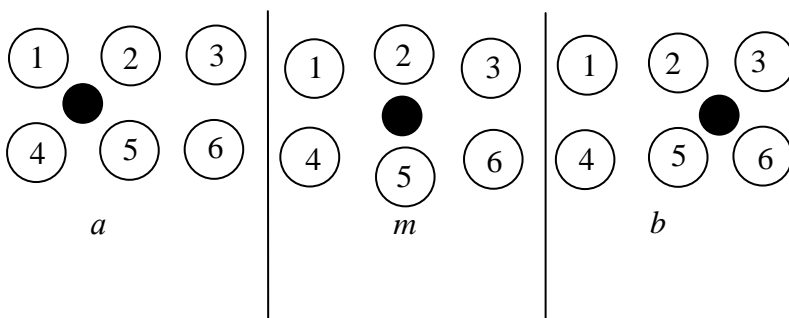


Рис.1.1. Схематическое изображение положения атома водорода в решетке металла при переходе из одного межузельного положения в другое

На левом и правом рисунках (*a* и *b*) атом водорода расположен в равновесных положениях в двух соседних междоузлиях, а на сред-

нем рисунке он показан в промежуточном неравновесном положении при переходе между этими двумя междоузлиями. В равновесии атом водорода находится в «потенциальной яме». При переходе между равновесными положениями он должен преодолеть потенциальный барьер. На рис.1.2 схематично показана потенциальная энергия атома водорода в различных положениях в кристалле. Равновесные состояния 1 и 2 соответствуют положениям a и b на рис.1.1, а промежуточное состояние с максимальной энергией – рис.1.1, m . Перемещение между двумя междоузлиями приводит к диффузии, поэтому величину барьера между двумя равновесными положениями называют *энергией активации для диффузии* E_d .

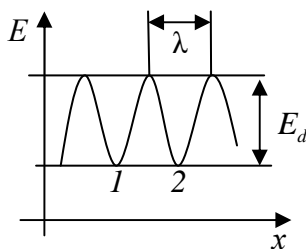


Рис. 1.2. Схематичное изображение изменения потенциальной энергии атома водорода в различных положениях в кристалле

Для наглядного описания закономерностей диффузии часто пользуются так называемой *моделью скачков*. Находясь в потенциальной яме, атом водорода колеблется с некоторой частотой ν_0 , которая составляет величину порядка $10^{13} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Эта величина является частотой попыток перескока между соседними равновесными положениями. Высота потенциального барьера для перескока достаточно высока – порядка 0,1 – 1 эВ. Поэтому энергия большей части частиц недостаточна для его преодоления. Только небольшая доля частиц, получивших достаточную энергию от соседних атомов металла в результате тепловых колебаний, в состоянии преодолеть этот барьер. Частота перескоков частиц между равновесными положениями определяется высотой барьера и температурой T :

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right),$$

где k – постоянная Больцмана.

Рассмотрим модель скачков в простейшем одномерном случае. Пусть c_1 и c_2 – концентрации водорода в положениях x_1 и x_2 , соответствующих устойчивым состояниям. Расстояние между ними λ можно считать равным параметру решетки (для простого кубического кристалла). Скачки из положений 1 и 2 влево и вправо равновероятны, поэтому потоки из 1 в 2 и из 2 в 1 равны, соответственно,

$$j_{12} = c_1 \lambda \Gamma_{12} / 2$$

и

$$j_{21} = c_2 \lambda \Gamma_{21} / 2.$$

Если водород распределен равномерно по x , материал однороден (E_d и v_0 – константы), и температура постоянна по координате, то перескоки между соседними узлами уравнивают друг друга, и никакого результирующего потока не возникает. Если же это не так, то возникает результирующий *диффузионный поток* вдоль оси x :

$$J_d = j_{12} - j_{21} = \frac{c_1 - c_2}{2} v_0 \lambda \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right).$$

Умножим и поделим это выражение на λ . Если изменение концентрации на периоде решетки мало, то

$$\frac{c_1 - c_2}{\lambda} = -\frac{dc}{dx}.$$

Тогда

$$J_d = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1.1)$$

где величина

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) = \frac{v_0 \lambda^2}{2} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

называется *коэффициентом диффузии*.

Выражение (1.1) для диффузионного потока иногда называют *первым законом Фика*. Знак минус показывает, что диффузионный поток при постоянной температуре направлен в сторону убывания концентрации. При наличии градиента температуры выражение (1.1) не верно, причем диффузионный поток может быть направлен и в обратную сторону. С ростом температуры или уменьшением энергии активации для диффузии диффузионный поток увеличивается, так как возрастает частота перескоков между соседними равновесными положениями. Необходимо отметить, что величины v_0 и λ зависят от температуры: с ростом температуры частота скачков и период решетки несколько увеличиваются. Но эта зависимость значительно слабее экспоненциальной и ее обычно не учитывают.

Записав известное уравнение непрерывности

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} J_d = 0$$

в одномерном случае, получим соотношение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_d}{\partial x}, \quad (1.2)$$

обычно называемое *уравнением диффузии*. Если диффузионный поток определяется выражением (1.1), то уравнение диффузии принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (1.3)$$

Выражение (1.3) называется также *вторым законом Фика*.

Если коэффициент диффузии не зависит от x , уравнение диффузии (1.3) принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.4)$$

1.2. Диффузия во внешнем поле

Первый закон Фика в виде (1.1) не является универсальным уравнением, определяющим диффузионный поток. Наличие внешнего поля, действующего на диффундирующие атомы, градиента температуры, давления, электрического поля (при диффузии заряженных частиц) и т.д. изменяют характер движения атома при перескоке из одного положения равновесия в другое, влияя на окончательную формулу для диффузионного потока.

Простой пример такого влияния дает диффузия в поле постоянной силы F , сонаправленной с осью x .

При выводе уравнения (1.1) предполагалось, что скачки из положения равновесия (например, точка 1 на рис. 1.2) в направлении и против направления оси x равновероятны. Если имеется внешнее поле, это утверждение становится неправильным. Действительно, сила F будет способствовать движению атома водорода вдоль оси x и препятствовать его движению против оси, вследствие чего вероятность скачка из одного и того же узла вправо (на рис. 1.2) будет больше вероятности скачка влево. Вероятность за единицу времени получить атому энергию, достаточную для скачка, пропорциональна $\exp(-E_d/kT)$. При перемещении на расстояние $\lambda/2$ вправо сила F сообщит атому водорода дополнительную энергию $\lambda F/2$. Эффективно это соответствует снижению энергии актива-

ции на величину $\lambda F / 2$. Поэтому частота скачков из узла 1 в узел 2 будет равна:

$$\Gamma_{12} = v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \exp\left(\frac{\lambda F}{2kT}\right) \approx v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \left(1 + \frac{\lambda F}{2kT}\right).$$

Аналогично, частота скачков из узла 2 в узел 1 станет:

$$\Gamma_{21} \approx v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \left(1 - \frac{\lambda F}{2kT}\right).$$

Диффузионный поток через плоскость, расположенную посередине между узлами 1 и 2 определяется как:

$$\begin{aligned} J_d &= c_1 \lambda v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \left(1 + \frac{\lambda F}{2kT}\right) - c_2 \lambda v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \left(1 - \frac{\lambda F}{2kT}\right) = \\ &= -\frac{c_2 - c_1}{\lambda} \lambda^2 v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) + \frac{c_1 + c_2}{2} \lambda^2 v_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \frac{F}{kT}. \end{aligned}$$

Величина $\frac{c_1 + c_2}{2}$ равна средней концентрации водорода в точке x . Действуя так же, как при выводе (1.1), получаем:

$$J_d = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{F}{kT} c \right). \quad (1.5)$$

Заметим, что диффузионный поток получился в этом случае больше, чем без внешней силы. Этого и следовало ожидать, так как в рассмотренном случае сила направлена вдоль оси x и должна способствовать движению атомов водорода в направлении этой оси.

Величина DF / kT имеет размерность скорости. Обозначая эту скорость $\langle v \rangle$, можно записать (1.5) в виде:

$$J_d = -D \frac{\partial c}{\partial x} + c \langle v \rangle. \quad (1.6)$$

Можно сказать, что $\langle v \rangle$ – средняя скорость направленного движения атомов, вызванного внешним полем. Выражение (1.6) часто называют *законом Фика в случае действия внешних сил*.

1.3. Общая схема взаимодействия водорода с поверхностью

Рассмотрим процессы, протекающие на границе раздела между газом и металлом.

На рис.1.3 показана потенциальная диаграмма для атомов ($2H$) и молекул (H_2) водорода вблизи поверхности металла. Уровень молекулы водорода в газе принят за нуль. Энергия атома водорода в газе существенно выше, чем в молекуле. Поэтому водород в газе находится в молекулярном виде, а атомарное состояние маловероятно.

Обычно различают два основных типа связанных состояний водорода на поверхности, которые соответствуют двум потенциальным ямам: *физическая адсорбция* и *химическая адсорбция*. Разница между энергией атома в адсорбированном состоянии и в молекуле называется *теплотой адсорбции*. Высота соответствующего барьера над уровнем в газе называется *энергией активации для адсорбции*.

Таким образом, $E_p > 0$, $Q_p < 0$ – энергия активации и теплота физической адсорбции, а $E_c > 0$, $Q_c < 0$ – это энергия активации и теплота химической адсорбции. В состоянии физической адсорбции находятся молекулы газа; энергия активации и теплота адсорбции – маленькие величины (менее 0,1 эВ). В состоянии химической адсорбции находятся атомы. Поэтому ее часто называют *диссоциативной адсорбцией* или *диссоциативной хемосорбцией*, поскольку

ей предшествует стадия диссоциации молекулы на два атома, каждый из которых самостоятельно адсорбируется на поверхности.

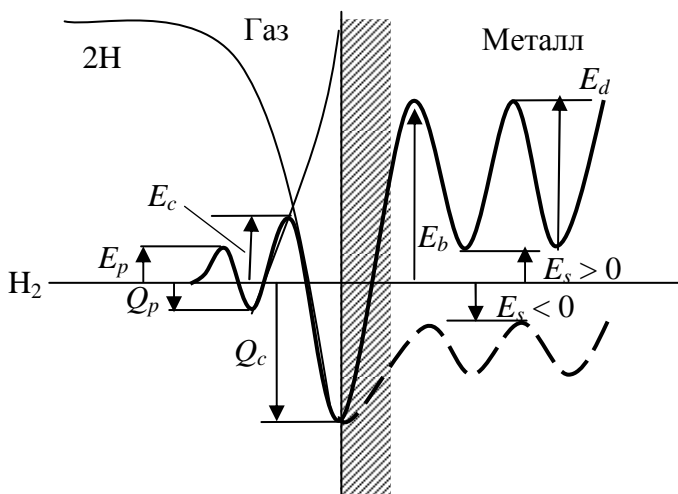


Рис. 1.3. Потенциальная диаграмма взаимодействия водорода с металлом

При приближении атома водорода из бесконечности к поверхности его энергия сначала уменьшается, а затем увеличивается, т.е. на некотором расстоянии от поверхности атом обладает минимальной потенциальной энергией, которая и соответствует состоянию хемосорбции.

При приближении молекулы к поверхности молекула может оказаться слабосвязанной в состоянии физической адсорбции. При попытке приблизиться к поверхности на меньшее расстояние ее энергия резко возрастает. Однако на некотором расстоянии от поверхности возможна диссоциация молекулы, после чего оба атома могут оказаться связанными в состоянии химической адсорбции. Диссоциация, необходимая для хемосорбции требует затрат энергии. Барьер, преодоление которого необходимо для диссоциации, является энергией активации для диссоциативной хемосорбции. Энергия диссоциации вблизи поверхности существенно меньше,

чем энергия диссоциации в газе (разница величин энергии атома в свободном состоянии и в молекуле газа). Энергия активации диссоциации вблизи поверхности примерно соответствует точке пересечения двух диаграмм – свободного атома и атома, связанного в молекуле.

Проникновение водорода под поверхность через слой атомов металла затруднено и связано с преодолением потенциального барьера. Потенциальная энергия атома в металле может быть как больше, так и меньше, чем в газе. Процесс перехода в растворенное в металле состояние называется *абсорбцией*. Обратим внимание на терминологию: *адсорбция* – захват на поверхности, *абсорбция* – захват в объеме твердого тела. Разница энергий в твердом теле и в газе называется *теплотой растворения* или *теплотой абсорбции*. Энергия активации абсорбции и теплота растворения обозначены на рис. 1.3 как E_b , E_s . Эти величины могут быть как больше, так и меньше нуля (как показано на двух диаграммах на рис.1.3).

Таким образом, при переходе из газа в твердое тело молекула водорода адсорбируется на поверхности, диссоциирует, составляющие ее атомы адсорбируются самостоятельно и затем переходят с поверхности в объем. Атомы водорода, растворенные в металле, могут проделать обратный путь, преодолевая соответствующие барьеры: вначале перейти из абсорбированного состояния в адсорбированное, а затем рекомбинировать в молекулу и десорбироваться в виде молекулы в газ.

Состояние физической адсорбции – слабосвязанное. Поэтому при рассмотрении задач по проницаемости им часто пренебрегают и рассматривают упрощенную схему, показанную на рис.1.4, в которой имеются только хемосорбированное и абсорбированное состояния. Нужно отметить, что реально на поверхности существуют различные центры физической и химической адсорбции. Кроме того, между поверхностью и объемом металла существует переходная область, свойства которой отличаются от объемных.

Будем рассматривать два состояния: хемосорбированное на поверхности с концентрацией n (ат./см²) и абсорбированное под поверхностью с концентрацией u (ат./см³). Введем также максимально допустимые концентрации атомов n_m и u_m .

На рис. 1.4 показана классическая схема потоков между состояниями.

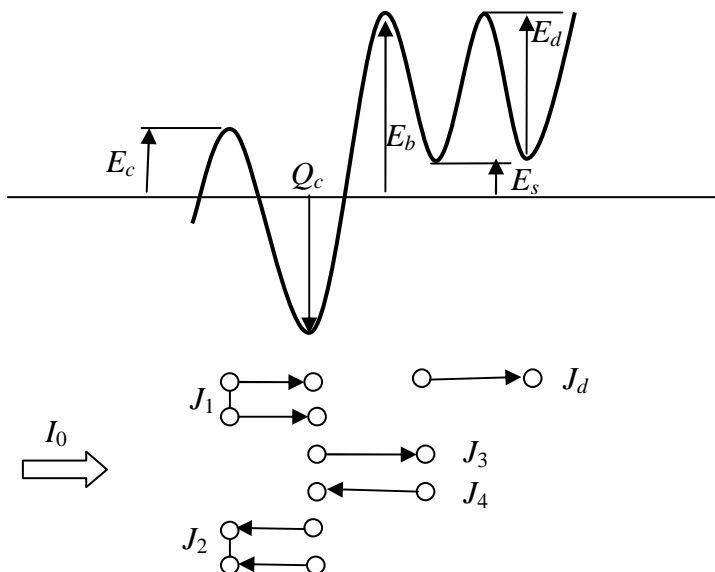


Рис. 1.4. Классическое представление о потоках частиц вблизи границы раздела

Поток I_0 (молекул / $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) на рисунке – это поток молекул газа, падающих на поверхность. В соответствии с кинетической теорией газов, этот поток равен:

$$I_0 = P / \sqrt{2\pi m k T}, \quad (1.7)$$

где P – давление газа, m – масса молекулы.

Поток J_1 (молекул / $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) – это поток тех молекул, которые диссоциировали с последующей адсорбцией атомов на поверхности. Этот поток пропорционален падающему потоку и вероятности диссоциативной адсорбции. Если барьер E_c для диссоциации бе-

рется для одного атома, то вероятность диссоциации молекулы на два атома равна $k_1 = \exp(-2E_c / kT)$. Каждый из этих атомов в состоянии занять одно из $n_m - n$ свободных мест на поверхности, поэтому вероятность для двух атомов хемосорбироваться после диссоциации равна $(1 - n / n_m)^2$. Таким образом, получаем, что J_1 имеет вид

$$J_1 = k_1 I_0 (1 - n / n_m)^2. \quad (1.8)$$

Поток J_2 (молекул / $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) – это поток молекул с поверхности в газ в результате рекомбинации двух хемосорбированных атомов в молекулу. Потоки J_3 (ат. / $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) и J_4 (ат. / $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) – это атомарные потоки между поверхностью и объемом через барьер E_b . Эти потоки можно записать в виде:

$$\begin{aligned} J_2 &= k_2 n^2, & k_2 &= \nu \lambda^2 \exp(-2(E_c - Q_c) / kT); \\ J_3 &= k_3 n (1 - u / u_m), & k_3 &= \nu \exp(-(E_b - Q_c) / kT); \\ J_4 &= k_4 u (1 - n / n_m), & k_4 &= \nu \lambda \exp(-(E_b - E_s) / kT). \end{aligned} \quad (1.9)$$

1.4. Закон Сивертса и коэффициент рекомбинации

Поместим металлическую мембрану в газ, так что давление с входной и выходной стороны будет одинаково и равно P .

Изменение концентрации в хемосорбированном и абсорбированном под поверхностью состояниях будет зависеть от потоков, определенных ранее:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= -2J_2 + 2J_1 + J_4 - J_3; \\ \lambda \frac{du}{dt} &= J_3 - J_4 - J_d.\end{aligned}\tag{1.10}$$

Если достигается состояние термодинамического равновесия между твердым телом и газом, то производные по времени равны нулю. Также нулю будет равен и диффузионный поток, поскольку твердое тело будет равномерно заполнено газом

$$\frac{dn}{dt} = 0, \quad \frac{du}{dt} = 0, \quad J_d = 0.$$

При не слишком больших давлениях можно считать, что концентрации водорода малы: $n \ll n_m$ и $u \ll u_m$. Подставив с учетом этих условий потоки (1.8) и (1.9) в соотношения (1.10), получим для равновесных концентраций в поверхностном n_s и подповерхностном слоях u_s выражения:

$$\begin{aligned}n_s &= \sqrt{k_1 I_0 / k_2} = \sqrt{I_0 / (v \lambda^2)} \exp(-Q_c / kT), \\ u_s &= (k_3 / k_4) \sqrt{k_1 I_0 / k_2} = \left[1 / \left(\sqrt{v \lambda^4} \sqrt[4]{2 \pi m k T} \right) \right] \exp(-E_s / kT) \sqrt{P}.\end{aligned}$$

Последнее соотношение можно переписать в виде:

$$u_s = S \sqrt{P},\tag{1.11}$$

где $S = S_0 \exp(-E_s / kT)$ называется *растворимостью*. Растворимость экспоненциально зависит от теплоты растворения и темпера-

туры. Предэкспоненциальный множитель $S_0 = 1 / \left(\sqrt{v\lambda^4} \sqrt[4]{2\pi mkT} \right)$

слабо зависит от температуры и в большинстве практических случаев его считают константой для данной комбинации газ-металл. Формула (1.11) представляет собой фундаментальное соотношение, называемое *законом Сивертса*. Из него, в частности, следует, что равновесная концентрация под поверхностью пропорциональна \sqrt{P} . Корневая зависимость от давления типична для растворения молекулярных газов в атомарном состоянии. Важно отметить, что растворимость не зависит от поверхностных барьеров.

Растворимость можно измерить экспериментально, определив количество газа в твердом теле в равновесии с газом при известном давлении. Теплоту растворения можно найти, измеряя температурную зависимость растворимости при постоянном давлении. Действительно, так как

$$\ln S = \ln S_0 - E_s / kT,$$

график зависимости $\ln S$ от $1/kT$ имеет вид прямой с угловым коэффициентом $-E_s$. Построив эту зависимость (рис. 1.5), можно определить E_s по наклону этой прямой.

Теплота растворения может быть как больше нуля, так и меньше нуля (см. рис.1.5). В первом случае энергия при растворении повышается, т.е. для поглощения водорода необходимо затратить энергию. Поэтому растворение происходит с поглощением тепла (*эндотермически*). Во втором случае энергия при растворении уменьшается, растворение происходит с выделением тепла, т.е. *экзотермически*. Концентрация водорода в экзотермических металлах ($E_s < 0$) всегда выше, чем в эндотермических металлах ($E_s > 0$) из-за различия в энергиях.

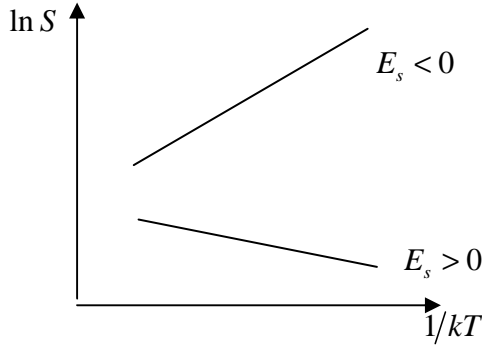


Рис.1.5. Температурные зависимости растворимости для металлов с различной теплотой растворения

Поток молекул водорода с поверхности в газ, равный $J_{out} = J_2$, пропорционален квадрату концентрации атомов на поверхности. Поэтому для описания десорбции в модели, показанной на рис.1.4, необходимо рассматривать две концентрации: на поверхности и под поверхностью. Можно упростить ситуацию, если допустить, что атомы водорода на поверхности и под поверхностью находятся в состоянии так называемого локального равновесия, которое подразумевает равенство потоков J_3 и J_4 . Из этого равенства следует, что $n = u(k_4/k_3)$, а скорость десорбции пропорциональна квадрату концентрации атомов под поверхностью:

$$J_2 = Ki^2. \quad (1.12)$$

Величина K получила название *эффективного коэффициента рекомбинации*. Предположение о локальном равновесии и понятие коэффициента рекомбинации ввел Али-Хан [12]. В рассматриваемой модели $K = (k_4/k_3)^2$:

$$K = K_0 \exp(2(E_s - E_c)/kT), \quad K_0 = v\lambda^4.$$

Это выражение получил в свое время М. Пик [4], анализируя классическую схему, основанную на диссоциативной адсорбции и рекомбинационной десорбции.

1.5. Симметричные и асимметричные схемы

Кроме классической схемы адсорбции и десорбции позже были рассмотрены и другие схемы. В них были введены дополнительные потоки частиц. На рис. 1.6 приведена диаграмма, учитывающая различные случаи переходов частиц из одного состояния в другое.

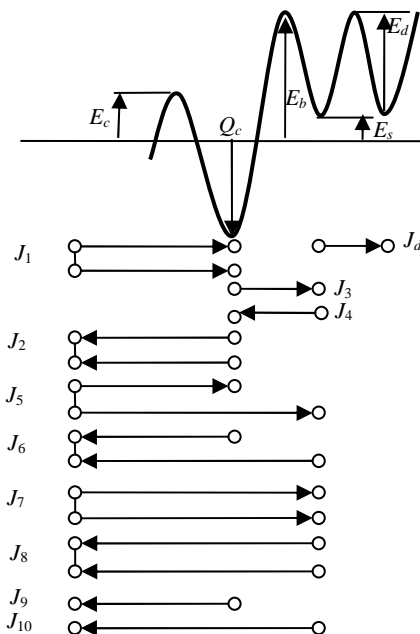


Рис.1.6. Общая схема возможных переходов между различными состояниями вблизи границы раздела газ-твердое тело

Было предположено, что после диссоциации молекулы возможна адсорбция одного или даже обоих атомов водорода непосредственно в адсорбированное состояние под поверхностью, минуя хемосорбированное состояние. Эти потоки представлены на рис. 1.6 как потоки J_5 и J_7 .

Кроме того, было предположено, что возможны и обратные потоки рекомбинации атома на поверхности с атомом под поверхностью (поток J_6) и двух подповерхностных атомов (поток J_8). Включена возможность абсорбции одиночного атома из газа (J_3) и де-

сорбции атома в газ без рекомбинации (J_4). Соответствующие выражения для потоков имеют вид:

$$\begin{aligned}
 J_5 &= k_5 I_0 (1 - n/n_m) (1 - u/u_m), \quad k_5 = \exp(-E_c / kT) \exp(-E' / kT), \\
 E' &= \max(E_c, E_b), \\
 J_6 &= k_6 n u, \quad k_6 = \nu \lambda^3 \exp(-(E_c - Q_c) / kT) \exp(-E'' / kT), \\
 E'' &= E' - E_s, \\
 J_7 &= k_7 I_0 (1 - u / u_m)^2, \quad k_7 = \exp(-2E' / kT), \\
 J_8 &= k_8 u^2, \quad k_8 = \nu \lambda^4 \exp(-2E'' / kT), \\
 J_9 &= k_9 n, \quad k_9 = \nu \exp(-(E_c - Q_c) / kT), \\
 J_{10} &= k_{10} u, \quad k_{10} = \nu \exp(-(E_b - E_s) / kT).
 \end{aligned}$$

Потоки J_5, J_6, J_7, J_8 измеряются в мол / см² · с, а J_9, J_{10} в атом / см² · с. За счет переходов между состояниями концентрации частиц изменяются во времени следующим образом

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= -2J_2 + 2J_1 + J_4 - J_3 + J_5 - J_6 - J_9; \\
 \lambda \frac{du}{dt} &= J_3 - J_4 + J_5 - J_6 + 2J_7 - 2J_8 - J_{10} - J_d.
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

В обычных условиях вероятность атому выйти из абсорбированного состояния сразу в газ (поток J_{10}) мала, поскольку для этого требуется большая энергия. Экспериментально атомарная десорбция наблюдается при очень высоких температурах. Также мала вероятность абсорбции атома из газа, поскольку таких атомов в газе ничтожно мало. Другое дело, если на поверхность падает поток атомов из источника атомов. Вероятность абсорбции таких атомов, имеющих энергии, достаточные для преодоления поверхностных барьеров, очень высока.

В дальнейшем будем пренебрегать потоками J_9 и J_{10} . Следуя предположению Али-Кхана о локальном равновесии между надповерхностным и подповерхностным состояниями, которое приводит к пропорциональности концентраций на поверхности и под поверхностью, нетрудно видеть, что скорость десорбции в общей схеме рис. 1.6 также может быть записана в виде $J_{des} = Ku^2$.

Кроме схемы, использованной Пиком, рассматривают и другие схемы. Наиболее часто цитируется схема, которую предложил Баскес. В ней предполагается, что абсорбция происходит в хемосорбированное и абсорбированное состояние, т. е. $J_{in} = J_5 \gg J_1, J_7$, а десорбция происходит из хемосорбированного состояния, т.е. $J_{out} = J_2 \gg J_4, J_6$.

В схеме Пика в адсорбции и десорбции принимают участие одни и те же состояния на поверхности. Поэтому такая схема называлась *симметричной*. В схеме Баскеса вход и выход происходили из различных состояний. Поэтому такая схема называлась *несимметричной*.

В условиях локального равновесия между состояниями и квазистационара, когда производные по времени и диффузионный поток равны нулю, уравнения (1.13) запишутся в виде:

$$\begin{aligned} J_5 - 2J_2 - J_3 + J_4 &= k_5 I_0 (1 - n / n_m) (1 - u / u_m) - 2k_2 n^2 - \\ &\quad - k_3 n + k_4 u (1 - n / n_m) = 0, \\ J_3 - J_4 + J_5 &= k_3 n - k_4 u (1 - n / n_m) + k_5 I_0 (1 - n / n_m) (1 - u / u_m) = 0. \end{aligned}$$

Считая покрытие поверхности малым, можно получить для равновесной концентрации u_B в модели Баскеса и для эффективного коэффициента рекомбинации выражения:

$$u_B = u_s \exp \left(- (E' - E_c) / 2kT \right),$$

$$K = v\lambda^4 \exp \left(2(E_s - E_c) / kT \right).$$

Здесь u_s – *сивертсовская* концентрация, рассчитываемая из соотношения (1.11). Видно, что эффективный коэффициент рекомбинации в асимметричной схеме Баскеса совпадает с коэффициентом рекомбинации в классической схеме Пика. Выражение же для равновесной концентрации u_B отличается от концентрации u_s , полученной в классической схеме. Если u_s в схеме Пика зависит только от теплоты растворения E_s , то равновесная концентрация в схеме Баскеса зависит также от энергий активации E' , E_c . Концентрации частиц в равновесных состояниях не могут зависеть от величины потенциальных барьеров. Поэтому несимметричная схема Баскеса неверна.

Нужно правда отметить, что в случае $E_c > E_b$ концентрация Баскеса совпадает с классическим выражением. Как видно из рис. 1.3, этого можно ожидать для материалов с отрицательной теплотой растворения, где барьер E_b может оказаться невысоким по сравнению с E_c .

Другим примером того, что несимметричные схемы не приводят к верным выражениям для равновесной концентрации является схема, которую предложил Ричардс [5], взяв $J_{in} = J_7$ и $J_{out} = J_2$. Условия равновесия имеют вид:

$$\begin{aligned} -2k_2n^2 - k_3n + k_4u(1 - n/n_m) &= 0, \\ k_3n - k_4u(1 - n/n_m) + 2k_7I_0 &= 0. \end{aligned}$$

Аналогично предыдущим выкладкам можно получить равновесную концентрацию по схеме Ричардса, которая совпадает с концентрацией по схеме Баскеса:

$$u_R = u_B = u_s \exp\left(-(E' - E_c)/kT\right).$$

Выражение для коэффициента рекомбинации при этом получается идентичным классическому:

$$K = K_0 \exp(2(E_s - E_c)/kT), \quad K_0 = v\lambda^4.$$

Симметричные схемы дают для равновесной концентрации, равное u_s . Рассмотрим еще две из них. Первая схема: $J_{in} = J_5$ и $J_{out} = J_6$. Баланс потоков для n и u приводит к одинаковым уравнениям:

$$k_5 I_0 - k_6 n u - k_3 n + k_4 u = 0,$$

$$k_5 I_0 - k_6 n u + k_3 n - k_4 u = 0.$$

В условиях локального равновесия между состояниями $J_3 = J_4$ они дают классическую равновесную концентрацию $u = u_s$. (Как у Пика.) Выражение же для эффективного коэффициента рекомбинации отличается от выражения Баскеса:

$$K = K_5 = v\lambda^4 \exp((2E_s - E_c - E')/kT). \quad (1.14)$$

Другая симметричная схема $J_{in} = J_7$ и $J_{out} = J_8$ вновь приводит к $u = u_s$, но дает совсем другое выражение для коэффициента рекомбинации:

$$K = K_7 = v\lambda^4 \exp((2E_s - E')/kT). \quad (1.15)$$

Таким образом, выражения для коэффициентов рекомбинации различны в трех различных симметричных схемах.

Тем не менее, наиболее часто в литературе обсуждаются две модели: Пика и Баскеса. Сравнивая экспериментальные результаты с расчетными, делались попытки выяснить, какая из этих моделей дает верное описание коэффициента рекомбинации. Из проведенного рассмотрения видно, что такая постановка вопроса совершенно бессмысленна, поскольку обе модели дают одинаковые выражения для коэффициентов рекомбинации. Выражение для коэффициента рекомбинации на основе своей модели сорбции-десорбции получено Баскесом с использованием противоречивых предполо-

жений и отличается от выражения, приведенного выше. При сравнении моделей часто используют частный случай модели Пика $E_c = 0$. Поэтому “несовпадение” с Пиком означает лишь то, что барьер для хемосорбции не равен нулю.

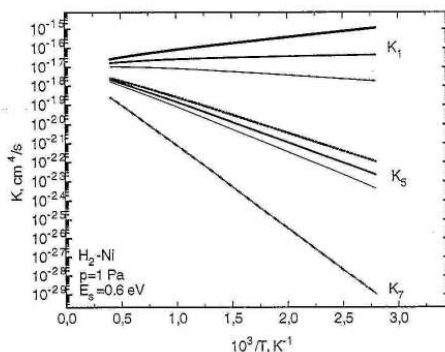


Рис.1.7. Коэффициенты рекомбинации, рассчитанные по моделям Пика (K_1), Баскеса (K_5) и Ричардса (K_7) при разных значениях энергии активации для хемосорбции

Коэффициенты рекомбинации, вычисленные в разных симметричных схемах, отличаются. Примеры температурных зависимостей приведены на рис. 1.7. Расчеты сделаны для никеля при $E_b = 0,6$ эВ; $E_s = -0,4$ эВ и трех значений $E_c = 0,1; 0,15; 0,2$ эВ. Энергия активации для хемосорбции является важным параметром в классической схеме Пика (K_1) и не влияет на расчет в последней из рассмотренных схем (K_7).

1.6. Применимость классической схемы. Формула Ванга

Схемы, отличные от классической схемы хемосорбции – рекомбинационной десорбции, которые обсуждались ранее, были введены в рассмотрение для объяснения экспериментальных наблюдений при высоких давлениях. Из общих соображений ясно, что при высоких давлениях хемосорбированное состояние на поверхности должно заполниться настолько, что дальнейшая адсорбция стано-

вится малоэффективной. В этом случае проникающий поток должен выйти на насыщение и не увеличиваться при дальнейшем повышении давления. Однако экспериментально этого никогда не наблюдалось даже при давлениях в сотни атмосфер. Поэтому и были предложены альтернативные возможности для поглощения частиц из газа путем абсорбции атомов, минуя хемосорбированное состояние, в том числе и для случая низких давлений. В связи с этим проанализируем классическую схему, которую предложил в свое время Ванг [11].

Пусть с левой (входной) стороны металлической стенки толщиной L находится водород с давлением P . С правой (выходной) стороны поддерживается вакуум (или давление справа много меньше P). Классическая схема предполагает наличие потоков, показанных на рис. 1.8.

Будем помечать величины, относящиеся к входной стороне, индексом «1», а к выходной – индексом «2». Величина $\theta = n / n_m$, где n_m – концентрация адсорбированных атомов на поверхности, называется *степенью покрытия* (в этом разделе концентрацию адсорбированных атомов в объеме снова обозначаем буквой c). Тогда показанные на рис.1.8 потоки могут быть записаны в виде:

$$J_{ads}^1 = 2(1 - \theta_1)^2 \alpha_m \mu P,$$

$$J_{abs}^1 = \gamma_1 \theta_1,$$

$$J_{des}^1 = 2\delta_1 \theta_1^2,$$

$$J_{dsb}^1 = \beta_1 (1 - \theta_1) c_1,$$

$$J_{diff} = -D \frac{\partial c}{\partial x},$$

$$J_{dsb}^2 = \beta_2 (1 - \theta_2) c_2,$$

$$J_{des}^2 = 2\delta_2 \theta_2^2,$$

$$J_{abs}^2 = \gamma_2 \theta_2.$$

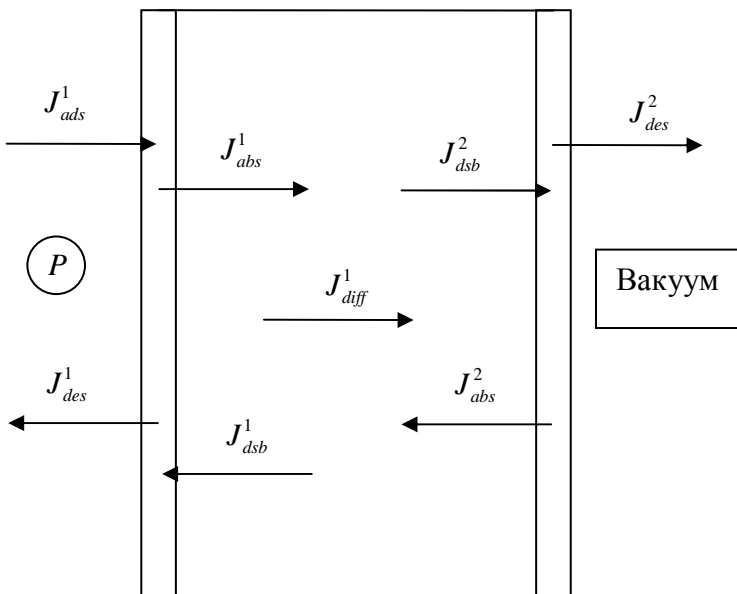


Рис. 1.8. Схема Ванга

Здесь $\mu = (2\pi mkT)^{-1/2}$, а $\alpha_m, \beta, \gamma, \delta$ – соответствующие константы, определяющие вероятность перехода в то или иное состояние.

В начальный момент времени концентрация водорода везде равна нулю. По мере проникновения водорода его концентрация в перегородке возрастает и в конечном итоге в ней устанавливается стационарный профиль, так что концентрация водорода на любой глубине и все потоки не зависят от времени. Из уравнения диффузии (1.2) следует, что при $\partial c / \partial t = 0$ диффузионный поток $J_d(x, t) = \text{const}$. Тогда, обозначая установившиеся концентрации на левой и правой сторонах c_1 и c_2 , соответственно, найдем:

$$J_{diff} = D \frac{c_1 - c_2}{L}.$$

В условиях равновесия потоки через любые сечения мембраны одинаковы и равны проникающему потоку. Таким образом, одинаковыми и равными проникающему потоку J_p будут все суммарные потоки через сечения, показанные на рис.1.8:

$$\begin{aligned} J &= J_p = 2(1 - \theta_1)^2 \alpha_m \mu P - 2\delta_1 \theta_1^2 = \gamma_1 \theta_1 - \beta_1 (1 - \theta_1) c_1 = \\ &= (D/x)(c_1 - c_2) = \\ &= \beta_2 (1 - \theta_2) c_2 - \gamma_2 \theta_2 = 2\delta_2 \theta_2^2. \end{aligned}$$

Считая, что все константы β , γ , δ , для входной и выходной сторон одинаковы, т.е. мембрана симметрична, из этих уравнений можно получить следующее выражение для давления:

$$\begin{aligned} P &= \frac{\delta}{\alpha_m \mu} \frac{J_p}{(2\delta + J_p)} \times \\ &\times \left\{ 1 + \left[1 + \frac{(2\delta + J_p)}{(\gamma - J_p)} \left(\frac{x\beta}{D\sqrt{2\delta}} + \frac{2(2\delta + \gamma)}{(\sqrt{2\delta} - \sqrt{J_p})(2\delta + J_p)} \right) J_p^{1/2} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Эта формула известна как *изотерма Ванга*.

Если проникающий поток мал ($J_p \rightarrow 0$), то (1.16) принимает вид

$$P = (\delta / \alpha_m \mu) (J_p / \delta),$$

откуда

$$J_p = \alpha_m \mu P.$$

Условие низкого потока выполняется, в частности, при низком давлении. Поэтому условие низкого потока в какой-то степени

можно интерпретировать как условие низкого давления. Таким образом, при низких давлениях стационарный проникающий поток пропорционален не корню квадратному из давления, что дается формулой Ричардсона, а давлению в первой степени. Такая зависимость действительно наблюдается экспериментально. При переходе в область очень низких давлений зависимость проникающего потока от давления изменяется.

Здесь нужно обратить внимание еще на одну интересную особенность проницаемости при низком давлении. Если давление мало, то и степень покрытия мала, а при малой степени покрытия адсорбционный поток $J_{ads} = 2\alpha_{mi}\mu P$, т.е. $J_p = J_{ads} / 2$. Это означает, что половина входящего в мембрану потока проникает через нее. Вторая половина выходит обратно с входной стороны в газ. Значит, мембрана почти не оказывает никакого “сопротивления” проникновению водорода через нее. Это явление получило название *сверхпроницаемости*. Нужно обратить внимание, что оно работает только тогда, когда абсолютная величина проницаемости чрезвычайно мала. Сверхпроницаемость здесь означает не огромную абсолютную величину проникающего потока (поток на самом деле очень мал), а большую относительную величину проникающего потока.

Рассмотрим теперь противоположенный случай, когда проникающий поток большой. Из уравнения (1.16) видно, что $P \rightarrow \infty$ при $J_p \rightarrow 2\delta$ или $J_p \rightarrow \gamma$ из-за обращения в нуль знаменателей в (1.16). Другими словами, если $P \rightarrow \infty$, то $J_p \rightarrow \min(2\delta, \gamma)$.

Эти соотношения позволяют сделать следующие важные выводы. Если $P \rightarrow \infty$, то проникающий поток все равно остается конечным. В стационарном состоянии потоки через любые сечения одинаковы. Поэтому при насыщении входной стороны ($\theta_1 \rightarrow 1$) проникающий поток выходит на насыщение за счет ограничения потока частиц, входящих в мембрану:

$$J_p = J_{abs} - J_{dsb} = \gamma_1 \theta_1 - \beta_1 (1 - \theta_1) c_1 \rightarrow \gamma_1.$$

Если же насыщается выходная поверхность ($\theta_2 \rightarrow 1$), то проникающий поток насыщается за счет ограничения скорости десорбции с выходной стороны:

$$J_{in} = J_{des}^2 = 2\delta_2\theta_2^2 \rightarrow 2\delta_2.$$

Таким образом, имеется два предельных случая: очень низких и очень высоких давлений. Существует и промежуточный вариант. Если $J_p \ll 2\delta$ или $J_p \ll \gamma$, то

$$P = \frac{J_p}{\alpha_m \mu} \left\{ \frac{2\delta}{\gamma} \left[\frac{x\beta}{D} + 2 \left(1 + \frac{\gamma}{2\delta} \right) \right] \right\}^2 \frac{J_p}{2\delta},$$

или

$$J_p = \frac{D}{x} \frac{\gamma}{\beta} \left(\frac{\alpha_m \mu}{\delta} \right)^{1/2} P^{1/2} \left[1 + 2 \left(1 + \frac{\gamma}{2\delta} \right) \frac{D}{\beta x} \right]^{-1}.$$

Если толщина мембраны – большая, а коэффициент диффузии – маленький, то этот поток можно представить как

$$J_p = \frac{D}{x} \frac{\gamma}{\beta} \left(\frac{\alpha_m \mu}{\delta} \right)^{1/2} P^{1/2}.$$

Если твердое тело находится в равновесии с газом, то суммарный поток через границу раздела твердого тела и газа равен нулю:

$$J_{ads} - J_{des} = 2(1 - \theta)^2 \alpha_m \mu P - 2\delta\theta^2 = 0.$$

Отсюда

$$\theta = \frac{1}{1 + (\delta/\alpha_m \mu P)^{1/2}}.$$

Это выражение называется *изотермой Ленгмюра*. Она связывает заполнение поверхности и давление для случая диссоциативной хемосорбции и рекомбинационной десорбции из хемосорбированного состояния.

Также нулю равен поток через границу раздела между хемосорбированным и абсорбированным состояниями:

$$J_{abs} - J_{dsb} = \gamma\theta - \beta(1 - \theta)c = 0.$$

Отсюда, имея в виду выражение для изотермы Ленгмюра, можно получить:

$$c = (\gamma/\beta)(\alpha_m \mu/\delta)^{1/2} \sqrt{P} = S\sqrt{P}.$$

Это и есть закон Сивертса, где растворимость

$$S = (\gamma/\beta)(\alpha_m \mu/\delta)^{1/2}.$$

Если использовать это выражение для растворимости в формуле для потока проницаемости при промежуточных давлениях, можно найти:

$$J_p = \frac{DS}{x} P^{1/2}.$$

Это выражение для проникающего потока известно как *формула Ричардсона*. В области промежуточных давлений (высоких, но не сверхвысоких) проникающий поток пропорционален корню из давления. Эта формула является частным случаем формулы для диффузионного потока в условиях равенства нулю концентрации на

выходной границе. Таким образом, можно сказать, что в этой области давлений проницаемость лимитирована диффузией через мембрану. Действительно, при выводе использовались предположения, что диффузия происходит крайне медленно, а мембрана чрезвычайно толстая, т.е. основное сопротивление проницаемости оказывает процесс медленной диффузии на большое расстояние.

На рис.1.9 показаны для примера расчеты проникающего потока (по вертикальной оси показан поток, деленный на давление) в зависимости от давления на входной стороне. Можно видеть три области, которые обсуждались ранее: область низких давлений, где проникающий поток пропорционален давлению; область сверхвысоких давлений, где проникающий поток не зависит от давления и область промежуточных давлений, где проникающий поток пропорционален корню из давления.

На этом же рисунке показаны экспериментальные результаты, полученные при давлениях 0,01 – 100 атм. Видно, что расчет предсказывает насыщение проникающего потока при гораздо более высоких давлениях порядка 10^{10} атм. Это означает, что на практике можно пользоваться классической схемой, не учитывая дополнительные потоки, рассмотренной в разд. 1.6.

На рис.1.9 показаны также зависимости степеней покрытия входной и выходной поверхностей от давления. Видно, что при увеличении давления степень покрытия входной поверхности приближается к единице задолго до того, как наступает насыщение проницаемости, а покрытие выходной поверхности вообще не достигает единицы. Объяснение этому можно получить при более детальном рассмотрении зависимостей потоков и покрытий от давления.

В стационарном режиме проникающие потоки можно записать по-разному:

$$J_p = J_{abs} - J_{dsb} = \gamma_1 \theta_1 - \beta_1 (1 - \theta_1) c_1,$$

$$J_p = J_d = (D/x)(c_1 - c_2),$$

$$J_p = J_{dsb} - J_{abs} = \beta_2 (1 - \theta_2) c_2 - \gamma_2 \theta_2.$$

Для простоты рассмотрим симметричную мембрану, у которой коэффициенты на входной и выходной сторонах одинаковы. В этом случае можно получить из этих уравнений:

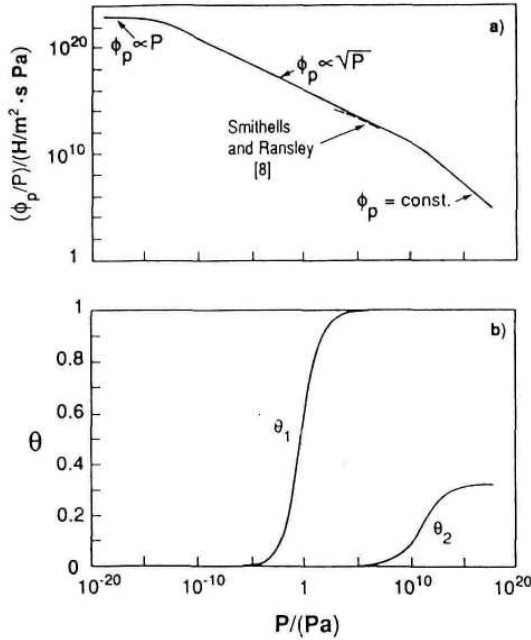


Рис. 1.9. Зависимость отношения проникающего потока к давлению и заселенностей входной и выходной поверхностей от давления

$$\frac{J_p}{\gamma} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{(1 - \theta_1) + (1 - \theta_2) + (\beta x/D)(1 - \theta_1)(1 - \theta_2)}.$$

В обычных условиях концентрация на выходе меньше, чем на входе, т.е. $\theta_1 > \theta_2$. Поэтому естественно, что вначале насыщается входная сторона. Если устремить покрытие на входной поверхности к единице, $\theta_1 \rightarrow 1$, то

$$\frac{J_p}{\gamma} \rightarrow \frac{\theta_1}{1 + (\beta x/D)(1 - \theta_1)}.$$

Таким образом, при $\theta_1 \rightarrow 1$ проникающий поток приближается к γ асимптотически. Небольшого отличия θ_1 от единицы достаточно, чтобы обеспечить увеличение проникающего потока с давлением. Из рис.1.9 также видно, что значения $\theta_1 \approx 1$ достигаются при $P = 10^5$ Па, в то время как проникающий поток продолжает возрастать до 10^{10} Па.

Нужно отметить, что экспериментальные исследования обычно проводят в области средних давлений. Поэтому экспериментаторы обычно наблюдают, что проникающий поток пропорционален корню из давления. При малых давлениях проникающий поток мал и его часто бывает трудно регистрировать. Тем не менее, режим малых давлений, при котором проникающий поток пропорционален давлению, наблюдают экспериментально на металлах с отрицательной теплотой растворения. Важно, что насыщение поверхности, приводящее к прекращению дальнейшего роста проникающего потока, должно происходить при таких высоких давлениях, которые никто из экспериментаторов не использует. Именно поэтому ни в одном из экспериментов насыщения проникновения при увеличении давления не наблюдалось.

ГЛАВА 2

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОДНОСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ

2.1. Система уравнений для описания проницаемости

Задача о проницаемости простой мембраны (*простой мембраной* будем называть однослойную однородную металлическую перегородку) ставится следующим образом. Пусть с левой стороны мембраны толщины L находится водород под давлением P , а с правой стороны поддерживается вакуум (или давление находящегося там газа пренебрежимо мало). Требуется найти профили концентрации (т.е. зависимость концентрации водорода в мембране от глубины x) и проникающие потоки водорода в зависимости от времени. На проникновение водорода через мембрану влияют хемосорбированные состояния на входной и выходной поверхностях, которые учитываются в схеме Ванга. Однако для простоты можно воспользоваться приближением Али-Хана, который заменил схему Ванга, введя эффективные коэффициенты абсорбции и рекомбинации. Таким образом, далее мы не будем рассматривать хемосорбированные состояния, а будем записывать потоки абсорбции и десорбции, оперируя объемными концентрациями под поверхностью. На рис. 2.1 показана схема с потоками, которые приняты в модели Али-Хана.

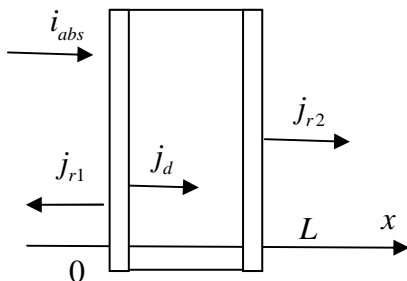


Рис.2.1. Схема потоков в модели Али-Хана

Будем считать внешние поля отсутствующими, температуру – постоянной, материал – однородным. Тогда уравнение диффузии запишется в виде:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t},$$

где $c(x, t)$ – концентрация (ат./см³), D – коэффициент диффузии. Это уравнение имеет бесконечно много решений. Поэтому само по себе оно не может служить для описания процесса диффузии через мембрану. Для того чтобы такое описание стало возможным, необходимо добавить к этому уравнению граничные и начальные условия.

Начальные условия определяют профиль концентрации в начальный момент времени. Будем считать, что в начальный момент времени водорода в мембране нет и концентрация равна нулю. Таким образом, начальные условия принимают вид:

$$c(x, 0) = 0.$$

Граничные условия определяются потоками частиц на границах: абсорбционный поток на входной стороне $i_{abs} = 2k_a P$, где k_a – коэффициент абсорбции; рекомбинационные потоки

$$j_{r1} = k_{r1} c^2(0, t)$$

и

$$j_{r2} = k_{r2} c^2(L, t)$$

на входной и выходной границах, где k_{r1} и k_{r2} – коэффициенты рекомбинации на входной и выходной сторонах. Все потоки здесь записаны в ат./см²·с.

Диффузионный поток внутри мембраны равен

$$j_d = -D \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Граничные условия представляют собой баланс потоков в поверхностных слоях толщиной $h/2$ входной и выходной стороны:

$$\begin{aligned} i_{abs} - j_{r1} - j_d(0) &= \frac{h}{2} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x=0} ; \\ j_d(L) - j_{r2} &= \frac{h}{2} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x=L} . \end{aligned}$$

Подставляя в эти условия выражения для потоков, и объединяя их с уравнением диффузии, получим систему уравнений, описывающую проницаемость простой мембраны:

$$\begin{cases} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} ; \\ \frac{h}{2} \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=0} = 2k_a P - k_{r1} c^2(0,t) + D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} ; \\ \frac{h}{2} \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=L} = -k_{r2} c^2(L,t) - D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L} . \end{cases} \quad (2.1)$$

Систему (2.1) удобнее анализировать, введя безразмерные величины. В качестве безразмерной координаты естественно взять величину $\xi = x/L$. Аналогично, вместо толщины поверхностного слоя h введем безразмерную величину $\lambda = h/L$. Время удобно обезразмерить на величину L^2/D , введя переменную $\tau = tD/L^2$. Наконец, безразмерную концентрацию запишем как $U = c/c_s$,

$c_s = S\sqrt{P}$, где S – растворимость. Подставляя эти величины в (1.1) и учитывая соотношение $2k_a = k_{r1}S^2$, получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{\partial U}{\partial \tau}; \\ \frac{\lambda}{2} \frac{\partial U(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\xi=0} = W_1 (1 - U^2(0, \tau)) + \frac{\partial U(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0}; \\ \frac{\lambda}{2} \frac{\partial U(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\xi=1} = -W_2 U^2(1, \tau) - \frac{\partial U(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1}. \end{array} \right. \quad (2.2)$$

Здесь введены безразмерные величины $W_{1,2} = \frac{k_{r1,2} S \sqrt{p} L}{D}$, называемые *транспортными параметрами* простой мембраны.

Если выбрать толщину поверхностного слоя достаточно маленькой, производными по времени в граничных условиях можно пренебречь. Для численного решения, однако, удобнее использовать граничные условия в виде (2.2).

Особый интерес представляет случай *симметричной мембраны*, в которой $W_1 = W_2 = W$, т.е. $k_{r1} = k_{r2} = k_r$.

В этом случае (2.2) принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{\partial U}{\partial \tau}; \\ W (1 - U^2(0, \tau)) + \frac{\partial U(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0; \\ W U^2(1, \tau) + \frac{\partial U(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0, \end{array} \right. \quad (2.3)$$

где $W = k_r S \sqrt{pL}/D$ – транспортный параметр однородной симметричной мембраны.

Решить системы (2.2) или (2.3) возможно в общем случае только численными методами. Однако существует два предельных случая, в которых аналитическое решение может быть получено. Классификацию этих случаев начнем рассматривать сначала для симметричной мембраны.

Симметричная мембрана. Первый случай. Параметр $W \gg 1$. Поскольку производные по координате есть величины конечные, а $W \rightarrow \infty$, то граничные условия упрощаются и система (2.3) принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{\partial U}{\partial \tau}; \\ U(0, \tau) = 1; \\ U(1, \tau) = 0. \end{cases} \quad (2.4)$$

Большое значение параметра W означает, что коэффициент комбинации велик, т.е. процессы на поверхности протекают очень быстро. В то же время коэффициент диффузии мал, а толщина мембраны велика, т.е. диффузия и транспорт частиц на обратную сторону образца происходят медленно. Это говорит о том, что проницаемость лимитирована диффузией частиц, а не процессами абсорбции на входной поверхности и десорбции с выходной поверхности. Поэтому режим $W \gg 1$ называют *режимом, лимитированным диффузией* (*diffusion limited regime DLR*). Также W принимает большие значения при высокой концентрации на входной стороне, чему соответствует большая растворимость и высокое давление. Поэтому режим DLR типичен для экспериментов при высоком давлении.

Видно, что в этом случае решение задачи определяется коэффициентом диффузии, а от свойств поверхности ничего не зависит. Заметим также, что в задаче предполагается, что концентрация на входной поверхности быстро устанавливается равной сивертсов-

ской равновесной концентрации и сохраняется такой в течение всего времени. Это предположение кажется разумным: при быстрых процессах на поверхности и медленном диффузионном оттоке от поверхности вблизи поверхности очень быстро устанавливается равновесие с газом, соответствующее закону Сивертса.

Второй случай. Параметр $W \ll 1$. В этом случае диффузия через мембрану протекает очень быстро (D велико), а процессы адсорбции и рекомбинации на поверхности происходят очень медленно (k , мало). В этом случае говорят, что проницаемость лимитирована процессами на поверхности (*surface limited regime SLR*).

Поскольку концентрации на входе и выходе есть величины конечные, а $W \rightarrow 0$, то производные по координате на левой и правой границах близки к нулю. Кроме того, поскольку диффузионный поток изменяется плавно с координатой, то градиент концентрации близок к нулю по всей толщине образца:

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = 0.$$

Это уравнение означает, что образец почти равномерно заполнен водородом от входной до выходной поверхности, т.е. в SLR диффузионный поток мал (много меньше потока в DLR). Вместе с тем, необходимо иметь в виду, что градиент концентрации не может быть равен нулю точно, так как в этом случае диффузионный поток тоже был бы равен нулю и водород вообще не проникал бы через мембрану.

Представим первое уравнение системы (2.1) в виде уравнения непрерывности

$$\frac{\partial j_d}{\partial x} = -\frac{\partial c(t)}{\partial t}.$$

Проинтегрируем это уравнение от нуля до L (или ξ от нуля до одного) с учетом граничных условий. В итоге получим:

$$L \frac{\partial c(t)}{\partial t} = i_{abs} - j_{r1} - j_{r2},$$

или

$$L \frac{\partial c(t)}{\partial t} = 2k_a P - 2k_r c^2.$$

В безразмерном виде:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = W - 2WU^2. \quad (2.5)$$

2.2. Стационарная проницаемость

Анализ поцессов проникновения показывает, что с течением времени проницаемость водорода выходит на *стационарный режим*, когда концентрация и потоки не зависят от времени. Из уравнения диффузии следует, что в этом случае

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0,$$

т.е. профиль концентрации в стационарном режиме линейный. Диффузионный поток в «стационаре» будет одинаков по всей толщине мембраны (как это видно из уравнения непрерывности при $\partial c / \partial t = 0$). В случае, когда коэффициенты рекомбинации (и абсорбции) на входной и выходной сторонах отличаются, общий баланс потоков частиц в мембране и баланс потоков на выходной стороне мембраны в стационарном режиме можно записать следующим образом:

$$2k_a P = k_{r1} c_1^2 + k_{r2} c_2^2, \quad (2.6)$$

$$D \frac{c_1 - c_2}{L} = k_{r2} c_2^2. \quad (2.7)$$

(Индексы 1 и 2 относятся, как и прежде, к входной и выходной стороне, соответственно.)

В уравнении (2.6) имеется три параметра k_a , k_{r1} , k_{r2} , но только два из них свободные, поскольку k_a и k_{r1} связаны между собой. Это становится ясным, если рассмотреть ситуацию, когда образец помещен в газ и насыщается из газа до состояния равновесия. В равновесии потоки абсорбции и рекомбинации равны:

$$2k_a P = k_{r1} c_s^2.$$

По закону Сивертса

$$c_s = S \sqrt{p}. \quad (2.8)$$

Таким образом,

$$S^2 = 2k_a / k_{r1}. \quad (2.9)$$

Уравнения (2.6) и (2.7) можно переписать в безразмерной форме, используя безразмерные параметры, введенные в разд. 2.1:

$$\begin{aligned}
U_1 &= c_1 / c_s, \\
U_2 &= c_2 / c_s, \\
W_1 &= \frac{k_{r1} L c_s}{D} = \frac{k_{r1} L S \sqrt{P}}{D}, \\
W_2 &= \frac{k_{r2} L c_s}{D} = \frac{k_{r2} L S \sqrt{P}}{D}, \\
\gamma &= k_{r2} / k_{r1} = W_2 / W_1.
\end{aligned}$$

Здесь U_1 и U_2 – концентрации на входной и выходной сторонах, нормированные на концентрацию Сиверта при данной растворимости и давлении водорода. Параметры W_1 и W_2 характеризуют относительные скорости диффузии и поверхностных процессов. Относительные скорости абсорбции и диффузии представляют интерес на входной стороне, а относительные скорости десорбции и диффузии – на выходной. Параметр γ характеризует асимметрию поверхностных свойств мембраны, поэтому его можно назвать *параметром асимметрии*.

С помощью этих параметров можно переписать уравнения (2.6) и (2.7) как

$$U_1^2 + \gamma U_2^2 = 1; \quad (2.10)$$

$$U_1 = W_2 U_2^2 + U_2. \quad (2.11)$$

Объединяя (2.10) и (2.11), приходим к следующему уравнению относительно U_2 :

$$W_2^2 U_2^4 + 2W_2 U_2^3 + (1 + \gamma) U_2^2 = 1. \quad (2.12)$$

Если две поверхности мембраны идентичны, другими словами, мембрана симметрична ($W_1 = W_2 = W$), уравнение (2.12) сводится к уравнению:

$$W^2 U_2^4 + 2W U_2^3 + 2U_2^2 = 1.$$

Концентрации на двух сторонах симметричной мембраны связаны соотношением

$$U_1^2 + U_2^2 = 1.$$

Так как скорость проникновения задается выражением $j = k_{r2} c_2^2$ [ат./см²·с], уравнение (2.12) может быть переписано относительно абсолютного значения проникающего потока j :

$$\frac{L^2}{D^2} j^2 + \frac{2L}{D\sqrt{k_{r2}}} j^{3/2} + \left(\frac{1}{k_{r1}} + \frac{1}{k_{r2}} \right) j = c_s^2. \quad (2.13)$$

Основные режимы. Формулы (2.12) и (2.13) содержат три слагаемых в левой части. Рассмотрим два предельных случая. *Первый предельный случай* – если первое слагаемое много больше двух других в этих уравнениях. Это возможно, если W_1 и W_2 оба очень велики (т.е. D мал, тогда как L , k_{r1} и k_{r2} большие). Эти условия означают, что поверхностные процессы идут быстро, а диффузия – медленно (режим DLR). В этом случае из уравнения (2.13) можно получить:

$$j = j_{DLR} = \frac{Dc_s}{L} = \frac{DS\sqrt{P}}{L}. \quad (2.14)$$

Здесь j_{DLR} – поток в диффузионно-лимитированном режиме, написанный Ричардсоном еще много лет назад. Скорость проникновения в DLR не зависит от параметров k_a , k_{r1} , k_{r2} , характеризующих поверхность.

Если в (2.12) преобладает первое слагаемое, то $U_2^2 = 1/W_2$, т.е. $U_2 \ll 1$. Тогда из (2.11) следует $U_1 = 1$. Таким образом, концентрация на входной стороне равна концентрации Сиверта, тогда как концентрация на выходной стороне близка к нулю. Это обычно считается верным для DLR, что позволяет использовать классическую формулу (2.14).

Второй предельный случай имеет место, если третий член преобладает в (2.12) и (2.13), т.е. если D велик, а L , k_{r1} и k_{r2} малы. Следовательно, диффузия идет быстро, а поверхностные процессы – медленно. Эти условия характерны для случая, когда проницаемость лимитирована процессами на поверхности (SLR). Из формулы (2.13) получается следующее выражение для скорости проникновения:

$$j = j_{SLR} = \left(\frac{1}{k_{r1}} + \frac{1}{k_{r2}} \right)^{-1} c_s^2 = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} PS^2. \quad (2.15)$$

Скорость проникновения теперь не зависит от коэффициента диффузии, и зависит только от параметров, характеризующих поверхность.

Из (2.15) видно, что нет разницы, какая сторона мембраны является входной, а какая – выходной. Формула симметрична относительно k_{r1} и k_{r2} . Это важная характеристика чистого SLR. Позднее будет показано, что это не так, если проникновение отклоняется от SLR.

Если в (2.12) преобладает третий член, из этого уравнения следует, что $U_2^2 = 1/(1 + \gamma) = W_1/(W_1 + W_2)$. Тогда из (2.11) получаем $U_1 = U_2$, если $W_2 \ll 1$, т.е. профиль концентрации в SLR достаточно пологий. Однако, профиль концентрации плоский не во всех режимах SLR.

Можно переписать (2.15) в другом виде:

$$j = \frac{2k_a P k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} = \frac{i_{abs} \gamma}{1 + \gamma} = \frac{i_{abs} W_2}{W_1 + W_2}. \quad (2.16)$$

Для случая симметричной мембраны эта формула дает хорошо известный результат $j = i_{abs} / 2$; половина атомов, проникающих в мембрану через входную поверхность, проходит через мембрану и десорбируется с выходной стороны. В асимметричном случае скорость проникновения может быть как больше, так и меньше половины i_{abs} . Действительно, $j \ll i_{abs}/2$, если $\gamma \ll 1$, и $j = i_{abs}$, если $\gamma \gg 1$. Эти два условия разделяют SLR на два режима. Первый случай, соответствующий $\gamma \ll 1$ ($W_2 \ll W_1$) означает, что поверхностные процессы на входной стороне намного быстрее, чем на выходной, т.е. выходная сторона лимитирует проникновение. Этот случай можно назвать режимом, лимитированным выходной поверхностью (*Outlet surface Limited Regime – OLR*). Скорость проникновения в этом случае очень мала по сравнению с потоком абсорбции. Обратное условие, $\gamma \gg 1$ ($W_2 \gg W_1$) означает, что входная сторона лимитирует проникновение. Это случай режима, лимитированного входной поверхностью (*Inlet surface Limited Regime – ILR*). Скорость проникновения в этом случае близка к потоку абсорбции, т.е. почти все атомы, которые оказались способны проникнуть из газа в мембрану на входной стороне, проникают через мембрану и выходят из нее с выходной стороны.

Условия режимов проникновения. Отнормируем проникающий поток на поток Ричардсона (2.14) и введем безразмерную скорость проникновения

$$J_d = \frac{j}{j_{DLR}} = W_2 U_2^2. \quad (2.17)$$

Тогда уравнение (2.12) можно переписать следующим образом:

$$J_d^2 + \frac{2}{\sqrt{W_2}} J_d^{3/2} + \left(\frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} \right) J_d = 1. \quad (2.18)$$

Если отнормируем поток проникновения j на поток абсорбции $i_{abs} = 2k_a P$ и введем безразмерную скорость проникновения:

$$J_a = j / i_{abs} = \gamma U_2^2, \quad (2.19)$$

то уравнение (2.12) можно переписать следующим образом:

$$W_2^2 \left(\frac{J_a}{\gamma} \right)^2 + 2W_2 \left(\frac{J_a}{\gamma} \right)^{3/2} + (1 + \gamma) \frac{J_a}{\gamma} = 1. \quad (2.20)$$

Уравнения (2.18) и (2.20) можно использовать для анализа условий DLR и SLR.

Режим, лимитированный диффузией, означает, что $J_d = 1$. В этом случае (2.18) сводится к

$$\frac{2}{\sqrt{W_2}} + \left(\frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2} \right) = 0.$$

Это возможно только если $W_2 \gg 1$ и $W_1 \gg 1$ одновременно. Таким образом, условие DLR записывается следующим образом:

$$W_2 \gg 1 \text{ и } W_1 \gg 1.$$

Режим, лимитированный поверхностью, дает очень маленькие скорости проникновения $J_d \ll 1$. В этом случае условие (2.18) выполняется, если коэффициенты перед вторым и третьим членами велики. Таким образом, условием SLR является выполнение по крайней мере одного из соотношений или обоих соотношений:

$$W_2 \ll 1, W_1 \ll 1.$$

В случае $W_1 \ll 1$ абсорбция на входной стороне идет медленно, и это ILR, тогда как в случае $W_2 \ll 1$ рекомбинация на выходной стороне идет медленно, и это OLR.

Перейдем к исследованию условий SLR. Скорости проникновения могут сильно различаться в двух режимах SLR, и граница между ними может быть найдена из (2.20). В случае ILR ($W_1 \ll 1$) скорость проникновения ограничена только абсорбцией на входной стороне, тогда как диффузия и рекомбинация на выходной стороне идут очень быстро. Таким образом, уравнение (2.19) дает $J_a = 1$ для $W_1 \ll 1$. В этом случае (2.20) сводится к

$$W_2^2 \left(\frac{1}{\gamma} \right)^2 + 2W_2 \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{3/2} + \frac{1}{\gamma} = 0.$$

Последнее равенство возможно только в случае, если все три члена в левой части пренебрежимо малы. Таким образом, три условия: $W_1 \ll 1$, $W_1 \ll W_2^{1/3}$ и $W_1 \ll W_2$ должны выполняться одновременно. Второе условие выполняется, если выполняются первое и третье. Следовательно, режим ILR действует при одновременном выполнении двух условий:

$$W_1 \ll 1 \text{ и } W_1 \ll W_2.$$

В случае OLR ($W_2 \ll 1$) скорость проникновения становится меньше, чем скорость абсорбции из-за низкой скорости рекомбинации на выходной стороне. Поэтому $J_a \ll 1$ для $W_2 \ll 1$. Если $J_a \ll 1$ и $W_2 \ll 1$, условие (2.20) может быть выполнено, если третий член в левой части равен единице. Это верно при $W_1 \gg W_2$. Таким образом, OLR действует при одновременном выполнении двух условий:

$$W_2 \ll 1 \text{ и } W_1 \gg W_2.$$

На рис. 2.2 показаны области на плоскости $W_1 - W_2$, где имеют место DLR, OLR, и ILR. Область ILR разделена на 2 части: ILR1 и

ILR2, имеющие, как мы увидим далее, разные профили концентрации. Линии $W_1 = 1$, $W_2 = 1$ и $W_1 = W_2$ – границы между тремя предельными режимами. Проникновение при W_1 и W_2 , близким к границам, не точно соответствует DLR или SLR.

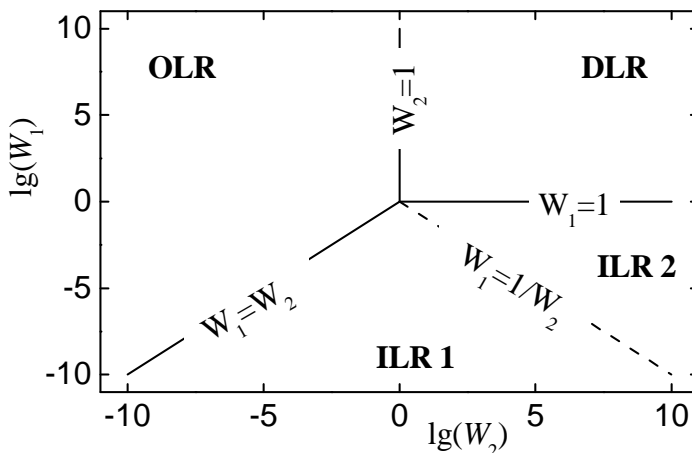


Рис. 2.2. Области режимов проницаемости

Анализ справедливости аналитических формул для $j(t)$ в переходных областях показывает, что эти области могут быть достаточно широкими. Например, в симметричном случае отклонение меньше 1 % от чистого DLR требует $W \gg 10^4$, тогда как отклонение меньше 1 % от чистого SLR требует $W \ll 10^{-2}$. Таким образом, разница W между чистым DLR и чистым SLR составляет около шести порядков.

Профили концентрации. На рис. 2.3 показаны зависимости концентрации на входной и выходной сторонах от параметра W_2 при трех значениях параметра симметрии γ . Результат для симметричной мембраны ($\gamma = 1$) хорошо известен: $U_1^2 = U_2^2 = 1/2$ в SLR и $U_1 = 1$, $U_2 \ll 1$ в DLR. Из рис. 2.3 видно, что концентрации, типичные для чистых SLR и DLR, достигаются при $W < 10^{-2}$ и $W > 10^4$, соответственно. Для асимметричных мембран результаты показаны для двух значений параметра асимметрии γ . Увеличение W_2 при $\gamma =$

$=10^2$ соответствует переходу от ILR к DLR. Концентрации при ILR очень низки. Увеличение W_2 при $\gamma = 10^{-2}$ соответствуют переходу от OLR к DLR. Концентрации в OLR растут до концентрации Сиверса.

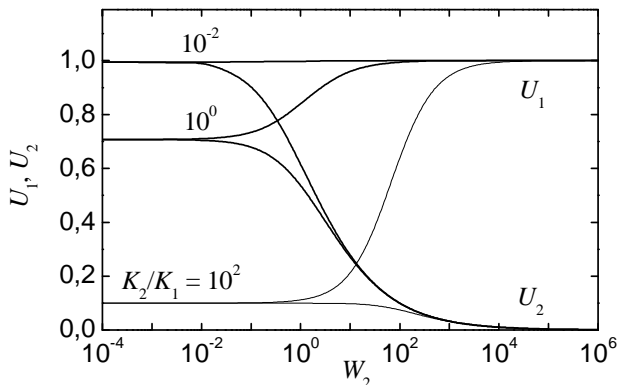


Рис.2.3. Профили безразмерной концентрации в зависимости от W_2

Граница $W_1 = W_2$ между ILR и OLR на рис. 2.2 – это случай симметричной мембраны $\gamma = 1$. Изменяя γ вверх и вниз, мы изменяем режим на ILR и OLR соответственно. Кривые на рис. 2.3 построены вдоль двух линий $W_1 = 0.01W_2$ и $W_1 = 100W_2$, которые параллельны границе раздела $W_1 = W_2$ на рис.2.2.

Характерные черты асимметрии также продемонстрированы на рис. 2.4, где концентрации $U_1(W_2)$ и $U_2(W_2)$ построены при различных W_1 . Видно, что и U_1 и U_2 растут с увеличением W_1 и с уменьшением W_2 из-за увеличения абсорбции на входной стороне и уменьшения десорбции на выходной стороне соответственно. Повышение концентрации с ростом W_1 ограничено верхними пределами, которые обозначены точками на рис. 2.4. Верхняя граница для c_1 равна концентрации Сиверта c_s . Верхняя граница для c_2 зависит от W_2 .

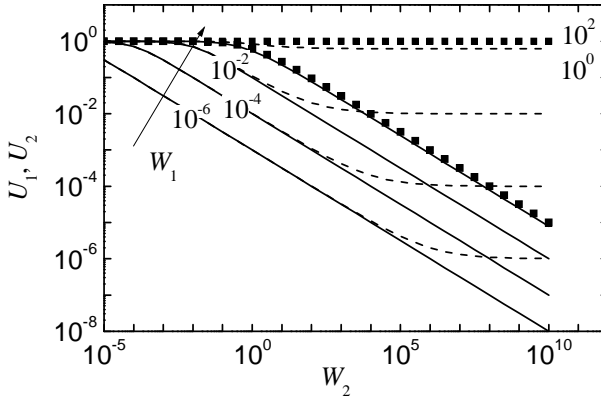


Рис.2.4. Зависимость безразмерных концентраций на входной (пунктир) и выходной сторонах (сплошные линии) от транспортного параметра на выходной стороне при различных значениях транспортного параметра на входной стороне

Рис 2.5 помогает проанализировать характерные черты профилей концентрации в разных режимах. Изображены два семейства кривых $U_1(W_2)$ и $U_2(W_2)$ для двух значений W_1 ($W_1 = 10^{-4}$ и $W_1 = 10^4$). Как показывает рис. 2.2, при высоких W_1 возможны только DLR и OLR. Это согласуется с рис. 2.5: $U_1 = U_2 = 1$ при OLR и $U_1 = 1 \gg U_2$ при DLR, если $W_1 = 10^4$. При низких W_1 возможны только ILR и OLR, как показано на рис. 2.2. Это соответствует рис.2.5: $U_1 \ll 1$ и $U_2 \ll 1$ если $W_1 = 10^{-4}$. Видно, что у ILR есть два режима. Один из них характеризуется плоским профилем $U_1 = U_2$, что обычно считается свойством SLR, тогда как другой имеет четкий градиент $U_2 \ll U_1$. Таким образом, профиль SLR не обязательно плоский, как это обычно предполагается. Области двух режимов ILR показаны на рис.2.2.

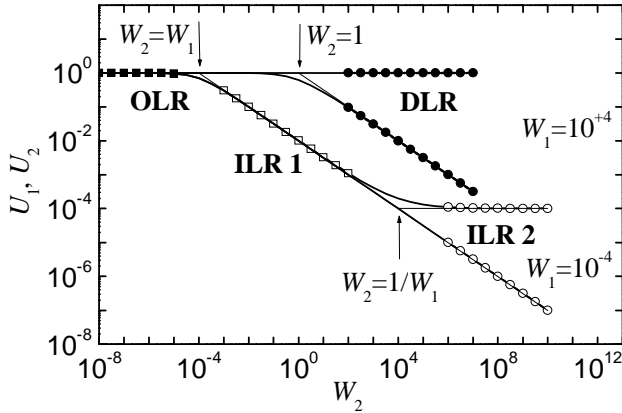


Рис.2.5. Зависимость безразмерных концентраций на входной и выходной сторонах от транспортного параметра на выходной стороне при двух значениях транспортного параметра на входной стороне

Можно найти простые приближения для концентраций в четырех режимах и характерные точки перехода между ними, используя уравнения (2.10) и (2.11). Четыре режима поделены на две категории: $U_1 = U_2$ (OLR и ILR1) и $U_1 \gg U_2$ (DLR и ILR2).

В случае равных концентраций $U_1 = U_2$ уравнение (2.10) дает $U_1^2 = U_2^2 = (1 + \gamma)^{-1}$. Есть два предела этого случая, в зависимости от параметра асимметрии. Если $\gamma \ll 1$ (OLR), то $U_1^2 = U_2^2 = 1$. Если $\gamma \gg 1$ (ILR1), то $U_1^2 = U_2^2 = \gamma^{-1} = W_1/W_2$. Переход между OLR и ILR1 происходит при $W_2 = W_1$ где оба приближения дают один и тот же результат. Эта точка показана стрелкой на рис. 2.5.

В случае $U_2 \ll U_1$ из формулы (2.11) следует, что $U_1 = W_2 U_2^2$. Из (2.10) можно получить:

$$U_2^2 = \frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4W_2^2}}{2W_2^2}.$$

Есть два предела. Если $\gamma \ll 2W_2$, концентрация $U_2^2 = W_2^{-1}$ и $U_1 = 1$. Это – DLR. В противном случае $\gamma \gg 2W_2$,

$$U_2^2 = \frac{1}{\gamma} = \frac{W_1}{W_2}, \quad U_1 = W_1.$$

Это – ILR2. Переход между DLR и ILR2 происходит, когда два приближения дают равные значения U_1 и U_2 . Это соответствует $W_1 = 1$.

Переход между DLR и OLR происходит при совпадении приближений для U_2 . Это соответствует $W_2 = 1$. Это значение W_2 показано стрелкой на рис 2.5.

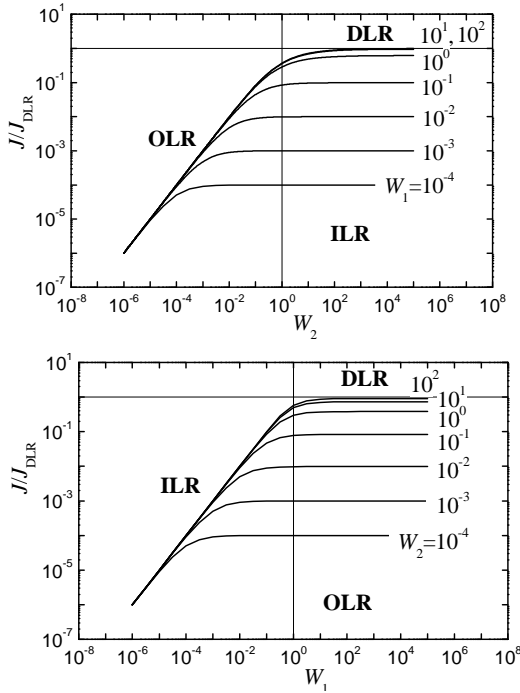


Рис.2.6. Зависимость проникающего потока, нормированного на величину потока Ричардсона от транспортных параметров на выходной и входной сторонах

Переход между двумя областями ILR (ILR1 и ILR2) происходит, когда соответствующие приближения U_1 дают одни и те же значения: $(W_1/W_2)^{1/2} = W_1$. Эта точка $W_2 = W_1^{-1}$ показана стрелкой на рис.2.5. При $W_2 \gg W_1^{-1}$ и $W_1 \ll 1/2$, профиль имеет характерные признаки области ILR2: $1 \gg U_1 \gg U_2$.

Скорости проникновения. Рис. 2.6 и 2.7 показывают зависимости скорости проникновения от W_1 и W_2 . Скорость проникновения увеличивается с увеличением W_1 и W_2 (см. рис. 2.6), а проникающая часть абсорбированного потока i_{abs} увеличивается с увеличением W_2 и уменьшается с увеличением W_1 (см. рис 2.7).

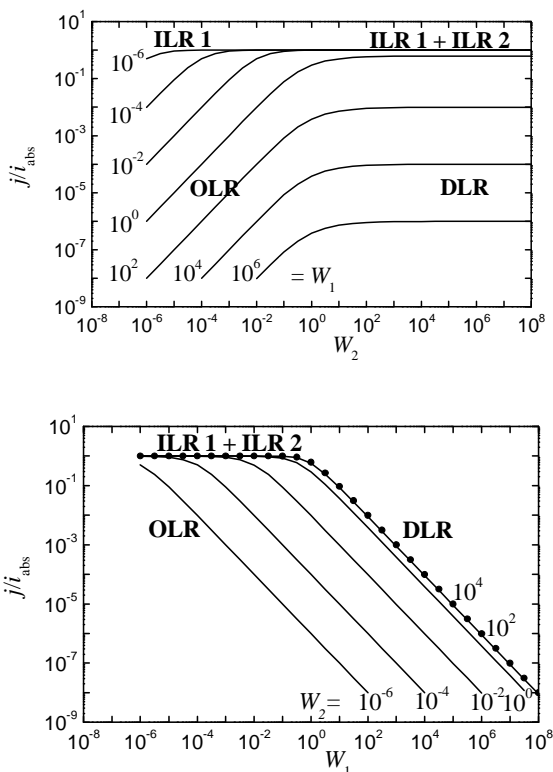


Рис.2.7. Зависимость проникающего потока, нормированного на величину потока абсорбции, от транспортных параметров на выходной и входной сторонах

Скорость проникновения в DLR $j = j_{\text{DLR}}$, описываемая уравнением Ричардсона (2.14), является верхним пределом для проникновения через мембраны с заданным коэффициентом диффузии (см. рис. 2.7). Он наблюдается только при $W_1 \gg 1$ и $W_2 \gg 1$. Проникновение существенно уменьшается, если $W_1 \ll 1$ или $W_2 \ll 1$ из-за того, что переходы через поверхность начинают замедлять проницаемость при уменьшении W .

Из рис. 2.7 видно, что $J_a \ll 1$, если $W_2 \ll 1$ и $W_1 \gg W_2$, т.е. в OLR. Видно также, что $J_a = 1$ если $W_1 \ll 1$ и $W_1 \ll W_2$, т.е. в ILR. В обоих режимах ILR (ILR1 и ILR2) скорость проникновения равна скорости абсорбции.

Используя выражения для концентрации на выходной стороне в предельных режимах, можно найти простые приближения для потоков проникновения в этих режимах, используя (2.17) для J_d и (2.19) для J_a .

$$J_d(\text{DLR}) = 1, \quad J_d(\text{OLR}) = W_2, \quad J_d(\text{ILR}) = W_1.$$

$$J_a(\text{DLR}) = W_1^{-1}, \quad J_a(\text{OLR}) = W_2/W_1, \quad J_a(\text{ILR}) = 1.$$

Скорости проникновения в двух моделях ILR имеют одинаковые формулы.

Направление асимметрии. При анализе проблемы асимметрии представляет интерес вопрос о влиянии направления асимметрии, когда, например, давление газа может быть приложено к различным сторонам одной и той же мембраны. Стационарная скорость проникновения не зависит от поверхностных эффектов в DLR, и симметрична относительно двух значений k_p в SLR, как показывает (2.15). Следовательно, направление скорости проникновения не играет роли в чистых DLR и SLR.

В переходной области скорость проникновения зависит от направления, в котором идет водород.

На рис. 2.8 сравниваются скорости проникновения в зависимости от W_1 при трех значениях W_2 и в зависимости от W_2 при трех значениях W_1 . Хотя значения W , равные 10^3 и 10^{-1} , близки к значениям, при которых должны выполняться DLR и SLR, проникающие

потоки несколько отличаются от потоков в этих режимах. Поэтому все кривые построены для переходных режимов проникновения. Анализируя рис.2.8, можно увидеть, что сплошная и пунктирная линии пересекаются при $W_1 = W_2$, а скорости проникновения всегда больше, если $W_1 < W_2$ ($\gamma > 1$), т.е. если давление приложено к стороне с меньшим значением W . Иными словами, если поверхность создает препятствие для проницаемости (например, на ней имеются барьеры для проникновения), то создание барьера на входной стороне уменьшает проницаемость в меньшей степени, чем создание барьера на выходной стороне. Это существенно для практических применений. При создании барьеров для уменьшения утечек изотопов водорода через стенки более эффективным является создание барьера на выходной стороне. При этом, правда, увеличивается количество водорода в объеме стенки. В случае с тритием это очень нежелательный эффект, поэтому барьеры, как правило, организуют на входной стороне.

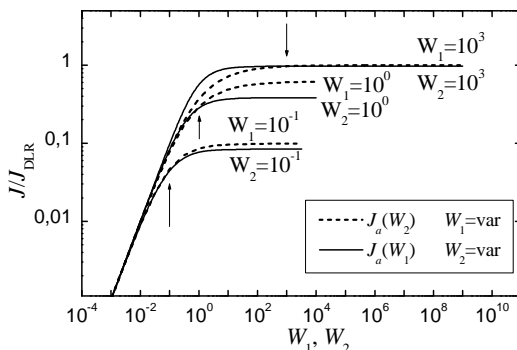


Рис.2.8. Зависимость проникающего потока, нормированного на величину потока Ричардсона, от транспортных параметров на выходной и входной сторонах для асимметричной мембраны. Характер зависимостей показан на вставке

Сводка предельных случаев. Сводная информация о предельных режимах приведена в табл. 2.1. Представлены условия режимов, приближенные выражения для концентраций, а также выра-

жения для потока проникновения по отношению к потоку в DLR и по отношению к потоку абсорбции.

Таблица 2.1

Режимы и условия режимов проникновения, а также концентрации на входной и выходной сторонах асимметричной мембраны, а также потоки проницаемости, нормированные на поток в диффузионно-лимитированном режиме и на поток абсорбции

Предельный режим	DLR	OLR	ILR1	ILR2
Условия	$W_2 \gg 1$ $W_1 \gg 1$	$W_2 \ll 1$ $W_1 \gg W_2$	$W_2 \ll 1/W_1$ $W_1 \ll W_2$	$W_2 \gg 1/W_1$ $W_1 \ll 1$
U_1^2	1	1	W_1/W_2	W_1^2
U_2^2	$1/W_2$	1	W_1/W_2	W_1/W_2
J_d	1	W_2	W_1	W_1
J_a	$1/W_1$	W_2/W_1	1	1

Частный случай – симметричная мембрана. Рассмотрим частный случай, когда обе стороны мембраны имеют одинаковые характеристики. В этом случае $W_1 = W_2$ и $\gamma = 1$. Тогда концентрации на входной и выходной сторонах определяются из следующих двух уравнений:

$$W^2 U_2^4 + 2W U_2^3 + 2U_2^2 = 1;$$

$$U_1^2 + U_2^2 = 1.$$

В предельном случае $W \rightarrow \infty$ (DLR) получим $U_2 = 0$ и $U_1 = 1$ или $c_2 = 0$ и $c_1 = c_s$. Выражение для проникающего потока совпадает с выражением Ричардсона (2.14).

В предельном случае $W \rightarrow 0$ (SLR) получим $U_2^2 = U_1^2 = 1/2$ или $c_1^2 = c_2^2 = c_s^2 / 2$. Проникающий поток определяется как

$$j = j_{DLR} = \frac{DS\sqrt{P}}{L}.$$

На рис. 2.9 показаны зависимости безразмерных концентраций и проникающего потока от транспортного параметра W . Видно, что в DLR при высоких W проникающий поток максимален, а градиент концентрации велик: концентрация на входной стороне равна максимально возможному значению, равному сивертсовской концентрации, а концентрация на выходной стороне близка к нулю. По мере уменьшения W проникающий поток и градиент концентрации уменьшаются; при этом концентрация на входе падает, а на выходе возрастает. Наконец, в SLR при низких W проникающий поток становится очень мал, а градиент концентрации сводится к нулю.

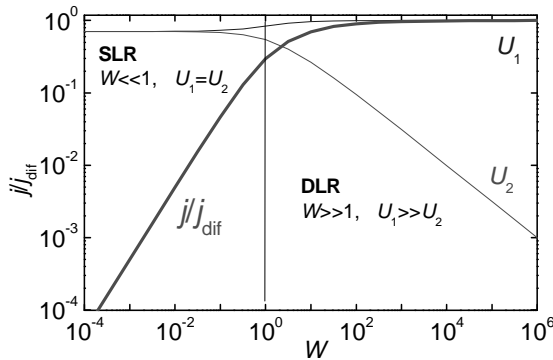


Рис. 2.9. Зависимость проникающего потока и концентраций на входной стороне от транспортного параметра для симметричной мембраны

Нужно обратить внимание на то, что в DLR проникающий поток пропорционален корню из давления, а в SLR – пропорционален давлению. На рис. 2.10 показаны расчеты зависимости проникающего потока от давления, который иллюстрирует переход от одного режима проницаемости к другому.

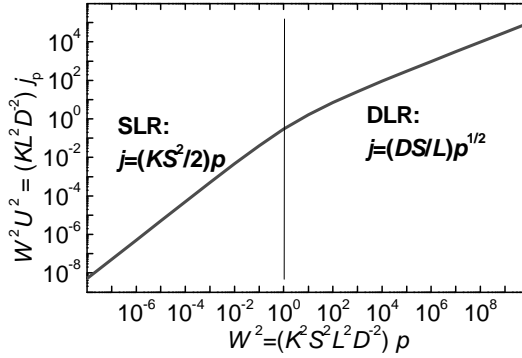


Рис. 2.10. Зависимость проникающего потока от давления в относительных единицах

2.3. Динамика проникновения в DLR

В этом режиме профили концентрации описываются уравнениями (2.4):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{\partial U}{\partial \tau}; \\ U(0, \tau) = 1; \\ U(1, \tau) = 0. \end{array} \right. \quad (2.21)$$

Начальные условия обычно берут нулевыми: $u(\xi, 0) = 0$. Система (2.21) может быть решена аналитически. Удобнее рассмотреть более общий случай:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{\partial U}{\partial \tau}; \\ U(0, \tau) = U_1; \\ U(1, \tau) = 0; \\ U(\xi, 0) = 0. \end{array} \right. \quad (2.22)$$

Система (2.22) представляет собой смешанную задачу для параболического уравнения. Общим способом решения задач этого типа является метод разделения переменных (или метод Фурье). Для того чтобы применить этот метод, необходимо привести граничные условия к виду

$$\left\{ \begin{array}{l} U(0, \tau) = 0; \\ U(1, \tau) = 0, \end{array} \right.$$

изменив, соответствующим образом начальное условие. Для этого производится замена $v = U - U_1(1 - \xi)$. Действительно, эта замена не меняет уравнения диффузии в силу своей линейности по ξ . Производя замену, приходим к задаче:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = \frac{\partial v}{\partial \tau}; \\ v(0, \tau) = 0; \\ v(1, \tau) = 0; \\ v(\xi, 0) = -U_1(1 - \xi). \end{array} \right.$$

Выкладки станут короче, если изменить направление оси x , т.е. заменить $1 - \xi \rightarrow \xi$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = \frac{\partial v}{\partial \tau}; \\ v(0, \tau) = 0; \\ v(1, \tau) = 0; \\ v(\xi, 0) = -U_1 \xi. \end{array} \right. \quad (2.23)$$

По методу разделения переменных решение ищется в виде

$$v(x, t) = \sum_k \Xi_k(\xi) T_k(\tau),$$

представляющим собой разложение функции v по ортонормированной системе Ξ_k собственных функций оператора $\partial^2/\partial \xi^2$.

Подставляя в (2.23), находим из первого уравнения:

$$\sum_k \left[\frac{T_k(\tau)}{T'_k(\tau)} - \frac{\Xi_k(\xi)}{\Xi_k''(\xi)} \right] = 0,$$

где штрих означает дифференцирование по соответствующей переменной.

Из этого уравнения следует, что

$$\frac{T_k(\tau)}{T'_k(\tau)} = \frac{\Xi_k(\xi)}{\Xi_k''(\xi)} = \frac{1}{\lambda_k}. \quad (2.24)$$

Граничные условия принимают вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Xi_k(0) = 0; \\ \Xi_k(1) = 0. \end{array} \right.$$

Начальное условие:

$$-U_1 \xi = \sum_k \Xi_k(\xi) T_k(0).$$

Домножая на $\Xi_m(\xi)$ и интегрируя, получаем:

$$-U_1 \int_0^1 \xi \Xi_m(\xi) d\xi = \sum_k T_k(0) \int_0^1 \Xi_k(\xi) \Xi_m(\xi) d\xi.$$

В силу ортонормированности собственных функций

$$\int_0^1 \Xi_k(\xi) \Xi_m(\xi) d\xi = \delta_{km}$$

и

$$T_k(0) = - \int_0^1 u_1 \xi \Xi_k(\xi) d\xi.$$

Уравнение (2.24) дает для функций $T_k(\tau)$:

$$T_k'(\tau) - T_k(\tau) \lambda_k = 0,$$

откуда

$$T_k(\tau) = T_k(0) \exp(\lambda_k \tau).$$

Аналогично, для функций Ξ_k имеем уравнение с граничными условиями:

$$\begin{aligned}\Xi_k''(\xi) &= \lambda_k \Xi_k(\xi); \\ \Xi_k(0) &= \Xi_k(1) = 0,\end{aligned}$$

известное как задача Штурма-Лиувилля. Ее нормированные решения:

$$\begin{aligned}\Xi_k(\xi) &= \sqrt{2} \sin \pi k \xi; \\ \lambda_k &= -(\pi k)^2.\end{aligned}$$

Тогда

$$T_k(0) = -\int_0^1 U_1 \xi \sqrt{2} \sin \pi k \xi d\xi = \frac{U_1 \sqrt{2}}{\pi k} (-1)^k.$$

Подставляя найденные функции в выражение для v , получаем:

$$v(\xi, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{U_1 \sqrt{2}}{\pi k} (-1)^k \exp(-\pi^2 k^2 \tau) \sin \pi k \xi.$$

Возвращаясь к исходным переменным, находим:

$$\begin{aligned}c(x, t) &= S \sqrt{P} \frac{L-x}{L} + \\ &+ \frac{2S \sqrt{P}}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} \exp\left(-\frac{\pi^2 k^2 D}{L^2} t\right) \sin \frac{\pi k(L-x)}{L}.\end{aligned}\tag{2.25}$$

Проникающий поток (поток с выходной стороны) находится из соотношения $j_d = -D \partial c / \partial x$. Производя дифференцирование в (2.25) и подставляя $x = L$, получим:

$$j = \frac{DS\sqrt{P}}{L} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 m^2 t\right) \right]. \quad (2.26)$$

Иногда удобно пользоваться обезразмеренным выражением для потока. Обезразмеривание проводится на величину стационарного потока в диффузионно-лимитированном режиме, равному:

$$j_{DLR} = D \frac{c_s}{L} = \frac{DS\sqrt{P}}{L}.$$

Обезразмеривая таким образом (2.26), приходим к выражению:

$$J = j / j_{DLR} = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 m^2 t\right). \quad (2.27)$$

2.4. Динамика проникновения в SLR

Уравнение (2.5) с учетом того, что концентрация в нем считается практически не зависящей от x , представляет собой уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{dU}{W_1 - (W_1 + W_2)U^2} = d\tau, \quad U(0) = 0.$$

Его решением является:

$$U = \sqrt{\frac{W_1}{W_1 + W_2}} \operatorname{th}\left(\sqrt{W_1(W_1 + W_2)} \tau\right). \quad (2.28)$$

Проникающий поток отсюда равен:

$$j = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} S^2 P \operatorname{th} \left(\frac{S\sqrt{P}\sqrt{k_{r1}(k_{r1} + k_{r2})}}{L} t \right). \quad (2.29)$$

2.5. Применимость аналитических выражений для временных зависимостей проникающего потока

Аналитические выражения для проникающих потоков, как уже отмечалось, справедливы при $W \gg 1$ для DLR и при $W \ll 1$ для SLR. На рис 2.11 показано сравнение аналитических решений для этих двух режимов с численным решением при $W \approx 1$. Видно, что обе аналитические формулы дают неверное описание проникающего потока. Профиль концентрации также не соответствует ни DLR, ни SLR. Концентрации на входной и выходной сторонах одного порядка, но не равны.

На рис. 2.12 показаны вычисления в DLR для симметричной мембраны. Видно, что даже при $W = 10$ различие между аналитическим и численным решениями велико. Эта разница уменьшается по мере увеличения W , и при транспортном параметре $W > 10^4$ отклонение аналитической зависимости от экспериментальной составляет всего около 2 %.

Для несимметричной мембраны в DLR должны одновременно удовлетворяться два условия $W_1 \gg 1$, $W_2 \gg 1$. На рис. 2.13 показаны два расчетных семейства потоков: одно при фиксированном значении W_1 и меняющемся W_2 , а второе при фиксированном W_2 и меняющемся W_1 . Видно, что с увеличением одного из параметров потоки стремятся к соответствующим аналитическим зависимостям. Можно также заметить, что транспортный параметр входной стороны дает более мягкие условия на реализацию DLR, чем транспортный параметр выходной стороны (т.е. для согласия с аналитическими формулами нужны меньшие значения W_1 , чем значения W_2). Поэтому в экспериментах по проницаемости для выполнения условий DLR особенно важно поддерживать чистоту выходной поверхности мембраны.

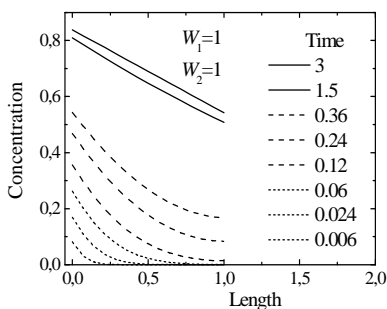
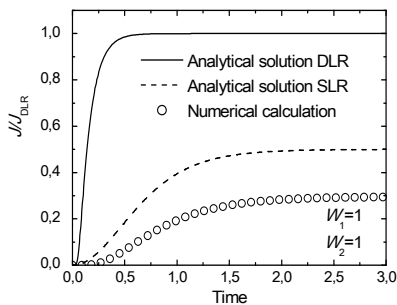


Рис.2.11. Потoki и концентрации в промежуточном режиме

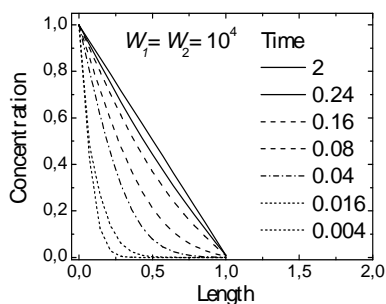
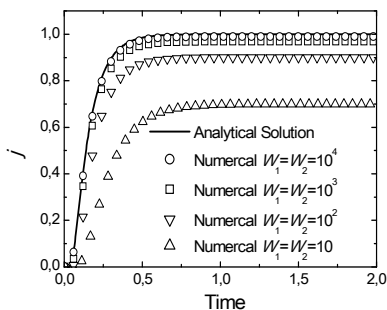


Рис.2.12. Потoki и концентрации в режиме DLR

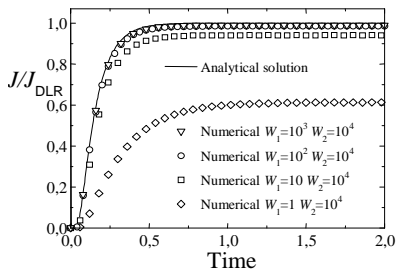
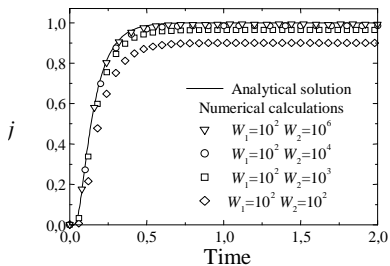


Рис.2.13. Зависимость потока от времени в различных режимах транспорта

В режиме DLR изменение направления проникновения водорода (т.е. переворота мембраны таким образом, что входная сторона становится выходной и наоборот) не должно оказывать никакого влияния. Однако при отклонениях от условий выполнения этого режима проницаемости в разных направлениях становится различными. На рис.2.14 показан пример этого. Несмотря на то, что оба параметра много больше единицы, отличие от DLR есть, и проницаемости в противоположных направлениях различаются.

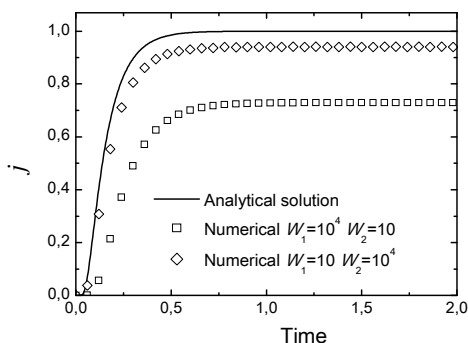


Рис.2.14. Зависимость потока от времени в промежуточных режимах транспорта

Перейдем к анализу режима SLR. Сравнение численных расчетов с аналитической формулой в этом режиме для случая симметричной мембраны показано на рис. 2.15. Видно, что отличное согласие достигается уже при $W_1 = W_2 = 10^{-2}$. Следовательно, для SLR условие $W \ll 1$ означает, что $W < 0,01$. При $W = 10^{-1}$ расхождение между аналитическими и численными расчетами составляет порядка 10 %.

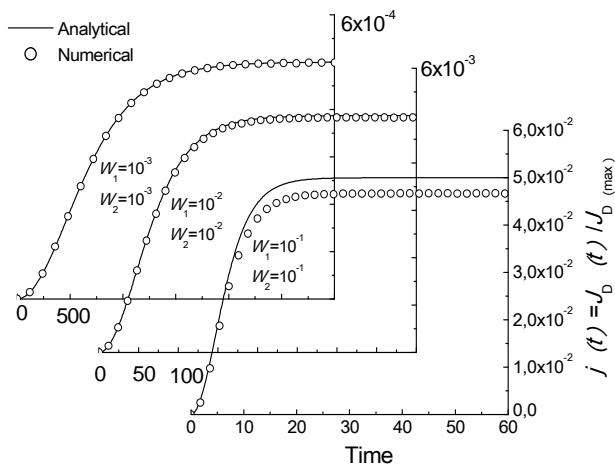


Рис.2.15. Зависимость проникающего потока от времени в режиме SLR

Случаи асимметричной мембраны показаны на рис. 2.16 и 2.17 двумя семействами кривых, одно из которых получено при постоянном $W_2 = 10^{-3}$, и переменном W_1 от $W_1 = W_2$ до $W_1 = 10$ (см. рис. 2.16), а второе получено при постоянном $W_1 = 10^{-6}$ и переменном W_2 (см. рис. 2.17).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в стационарном режиме аналитические выражения дают правильный результат, даже если во временной зависимости потока от времени имеются значительные значения между аналитическими формулами и численными расчетами.

Отличительной особенностью SLR является то, что этот режим требует малых значений только одного из двух транспортных параметров. Второй при этом может принимать весьма большие значения. От соотношения между транспортными параметрами на входе и на выходе зависит лишь то, какая из двух сторон лимитирует проницаемость. Для иллюстрации на рис.2.9 представлены зависимости проникающего потока от времени для случая, когда

$W_1 = 10^{-6}$ фиксирован на входной стороне, а параметр на выходной стороне принимает большие значения $W_2 = 10^4 - 10^6$. Несмотря на это, видно, что согласие аналитического выражения с численными расчетами весьма хорошее, даже если $W_1 = 10^5$.

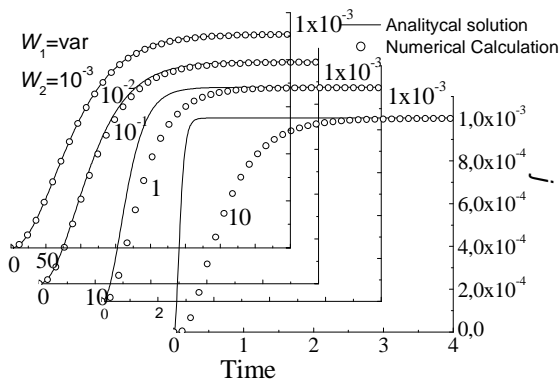


Рис.2.16. Зависимость потока от времени в режиме SLR для асимметричной мембраны; для всех кривых W_2 один и тот же

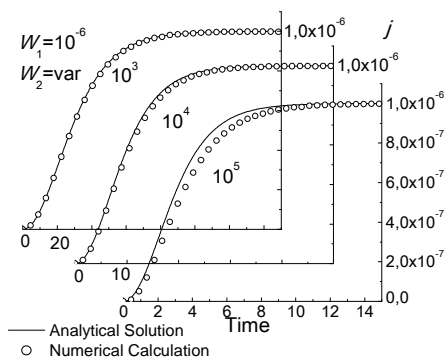


Рис.2.17. Зависимость потока от времени в режиме SLR для асимметричной мембраны; для всех кривых W_1 один и тот же

Полученные границы применимости формул сведены на рис. 2.18. Каждая линия ограничивает области, в которых ошибка

при использовании аналитических формул не превышает определенного значения.

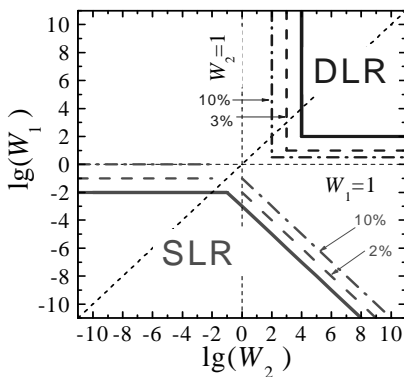


Рис.2.18. Границы применимости режимов DLR и SLR

2.6. Определение коэффициента диффузии

Эксперименты по проницаемости часто используются для определения коэффициента диффузии и растворимости водорода в металлах. Из приведенного анализа следует, что это можно делать только в таких условиях, которые обеспечивают режим проникновения, лимитированный диффузией. Для контроля над выполнением этого режима рекомендуется проводить измерения зависимости величины стационарного проникающего потока от давления. Зависимость стационарного потока от давления может меняться от линейной при низких давлениях до корневой при высоких давлениях, как показано на рис.2.10. Если эта зависимость – корневая, то эксперимент удовлетворяет условиям DLR. Если – нет, то значения коэффициента диффузии, определенные из такого эксперимента, будут ниже значения истинного коэффициента диффузии. В предельном случае низких давлений проницаемость не зависит от коэффициента диффузии, и эксперименты по его определению вообще теряют смысл.

Диффузионный режим требует больших значений транспортного параметра, который зависит, в том числе, и от коэффициента рекомбинации. В свою очередь, коэффициент рекомбинации экспоненциально зависит от теплоты растворения и энергии активации для хемосорбции. Для того, чтобы коэффициент рекомбинации (и, соответственно, транспортный параметр) был высоким, необходимо иметь маленькие значения энергии активации для хемосорбции и положительные значения теплоты растворения. Первое условие выполняется для чистых поверхностей, а второе – для металлов, растворяющих водород с поглощением тепла (Au, Fe, Mo, ...). Металлы, имеющие отрицательную теплоту растворения, т.е. растворяющие водород с выделением тепла (V, Nb, Ti, ...), как правило, имеют низкие коэффициенты рекомбинации и низкие значения транспортного параметра. Поэтому проницаемость через них обычно происходит в режиме, лимитированном поверхностью. Эксперименты по определению коэффициентов диффузии в них затруднительны. Для этих металлов коэффициент рекомбинации возрастает с температурой гораздо быстрее, чем коэффициент диффузии. В этом случае с ростом температуры транспортный параметр также увеличивается. Вот почему эксперименты по определению коэффициентов диффузии в этих металлах требуют высокой температуры, толстых образцов, сверхвысокого вакуума (для обеспечения чистоты поверхности).

В процессе проникновения водорода через перегородку проникающий поток возрастает во времени и в конечном итоге выходит на стационарный уровень. Если проинтегрировать проникающий поток по времени, то можно построить зависимость интегрального количества газа, прошедшего через перегородку, от времени. Пример такой зависимости, которую называют также *кривой накопления*, показан на рис. 2.19. При малых временах проникающий поток и количество прошедшего через мембрану водорода малы. Время, требуемое для того, чтобы проницаемость стала велика, называют *временем задержки* (lag-time). Это время – величина достаточно условная. Она определяется по-разному и поэтому имеет разные значения.

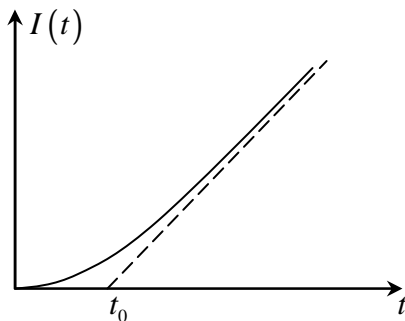


Рис.2.19. Определение времени задержки

Приведем один из способов определения времени задержки. Вычисляется интеграл:

$$I(t) = \int_0^t \frac{j(t') - j(0)}{j(\infty) - j(0)} dt'$$

или, с учетом того, что в начальный момент времени поток равен нулю:

$$I(t) = \int_0^t \frac{j(t')}{j(\infty)} dt'. \quad (2.30)$$

При больших временах подинтегральное выражение стремиться к единице. Поэтому

$$I(t \rightarrow \infty) = t - t_0.$$

Величина t_0 и есть время задержки в этом методе. На рис.2.19 показана типичная зависимость $I(t)$. Построив такую зависимость интегрированием экспериментального графика $j(t)$ и проведя ка-

касательную к ее линейному участку, можно определить время задержки как точку пересечения этой касательной с осью времени.

С другой стороны, подставляя (2.26) в (2.30), можно найти:

$$t_0 = \frac{L^2}{6D}.$$

Из этой формулы можно определить коэффициент диффузии, используя экспериментальное значение времени задержки. Нужно заметить, что для определения коэффициента диффузии здесь не требуется измерение абсолютных значений проникающего потока.

Если в эксперименте по проницаемости измерять абсолютные значения проникающего потока, то можно найти также и растворимость водорода в металле, используя уравнение Ричардсона. Для этого надо знать толщину мембраны, давление водорода на входной стороне и коэффициент диффузии.

ГЛАВА 3

МНОГОСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ

3.1. Проницаемость через многослойные мембраны

Рассмотрим задачу проницаемости водорода через многослойную мембрану, состоящую из n слоев, так что каждый слой может рассматриваться как материал с однородными свойствами. Обозначим коэффициенты диффузии и растворимость водорода в каждом слое через D_i и S_i соответственно, где номер слоя i меняется от 1 до n . С левой стороны 1-го слоя (входная сторона мембраны) имеется входящий поток водорода J_{in} . Если входящий поток обусловлен абсорбцией водорода из молекулярного газа, находящегося под давлением P , то $J_{in} = J_{a1} = 2k_{a1}P$, где k_{a1} – коэффициент абсорбции водорода на входной поверхности мембраны. Если входящий поток обусловлен внедрением энергетичных атомов и задан потоком этих атомов, то можно ввести эффективное давление $P = J_{in} / 2k_{a1}$. Коэффициенты рекомбинации водорода на поверхности первого и последнего слоев обозначим k_{r1} и k_m соответственно. Будем считать, что с правой стороны последнего слоя (выходная сторона мембраны) – вакуум. Потоки водорода из мембраны в газ определяются потоками рекомбинации на входной и выходной сторонах. На входной поверхности мембраны рекомбинационный поток равен $J_{r1} = k_{r1}c_{1l}^2$, на выходной – $J_m = k_m c_{nr}^2$, где c_{1l} , c_{nr} – концентрация атомов водорода на левой поверхности первого и на правой поверхности последнего слоя соответственно. (Здесь и далее индексы l и r означают левую и правую границу i -го слоя.) Баланс потоков через всю мембрану в целом имеет вид: $J_{a1} - J_{r1} - J_m = 0$. Подставляя выражения для потоков абсорбции и рекомбинации, получим

$$2k_{al}P = k_{r1}c_{il}^2 + k_{rn}c_{nr}^2. \quad (3.1)$$

В стационарном режиме проницаемости, когда концентрация водорода в мембране не меняется со временем, диффузионные потоки через каждый слой равны между собой:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c}{\partial x} = D_i \frac{c_{il} - c_{ir}}{l_i},$$

где c_{il}, c_{ir} – концентрация водорода на левой и правой границах i -го слоя, l_i – толщина i -го слоя. Диффузионный поток равен потоку рекомбинации на выходной стороне мембраны $J_m = k_{rn}c_{nr}^2$. Следовательно, для концентраций на левой и правой границах i -го слоя можно записать соотношение:

$$c_{il} = \frac{k_{rn}l_i}{D_i} c_{nr}^2 + c_{ir}. \quad (3.2)$$

Равновесная концентрация пропорциональна растворимости, и на границе слоев выполняется равенство:

$$\frac{c_{i-1,r}}{c_{il}} = \frac{S_{i-1}}{S_i}. \quad (3.3)$$

Объединяя соотношения (3.1), (3.2) и (3.3), получим систему уравнений для концентраций на границе слоев. Решая методом последовательного исключения неизвестных эту систему уравнений, можно свести ее к одному уравнению:

$$c_{il} = c_{nr}^2 k_{rn} S_1 \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i} + \frac{S_1}{S_n} c_{nr}. \quad (3.4)$$

Обезразмерим полученные соотношения на равновесную концентрацию водорода в первом слое, которая по закону Сивертса равна $c_{s1} = S_1 \sqrt{P}$. Тогда соотношение (3.1) примет вид:

$$u_{1l}^2 + Au_{nr}^2 = 1, \quad (3.5)$$

где $u = c / c_{s1}$ обозначает безразмерную концентрацию, а параметр $A = k_m / k_{r1}$ равен отношению коэффициентов рекомбинации на выходной и входной поверхности мембраны. Соотношение (3.4) в безразмерных величинах примет вид:

$$u_{1l} = AVu_{nr}^2 + Bu_{nr}, \quad (3.6)$$

где параметр $B = S_1 / S_n$ равен отношению растворимостей материала первого и последнего слоя. Безразмерный параметр V равен:

$$V = k_{r1} S_1^2 \sqrt{P} \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{S_i D_i}. \quad (3.7)$$

Решая совместно уравнения (3.5) и (3.6), получим уравнение для концентрации на выходной стороне:

$$A^2 V^2 u_{nr}^4 + 2VABu_{nr}^3 + (A + B^2) u_{nr}^2 = 1. \quad (3.8)$$

При $n = 1$ уравнение (3.8) примет вид уравнения проницаемости, который был ранее записан для однослойной асимметричной мембраны. Уравнение (3.8) можно назвать общим уравнением проницаемости для многослойной структуры, а параметр, задаваемый соотношением (3.7), можно назвать транспортным параметром многослойной структуры.

Решение уравнения (3.8) даст концентрацию водорода на выходной стороне многослойной мембраны, зная которую можно вы-

числить проникающий поток через всю мембрану. Зная концентрацию на выходной стороне, можно восстановить профиль концентрации во всей многослойной структуре, пользуясь соотношениями (3.2) и (3.3).

3.2. Классификация многослойных мембран

Система уравнений (3.5) и (3.6) может быть решена до конца аналитически в двух предельных случаях. Обозначим

$$U = \frac{AV}{B} = k_m S_1 \sqrt{P} \sum_{i=1}^n \frac{S_n l_i}{S_1 D_i}. \quad (3.9)$$

Случай 1. Пусть $U \ll 1$. Если бы мембрана состояла только из одного слоя, безразмерный параметр U был бы равен транспортному параметру W . В случае однослойной симметричной мембраны режим $W \ll 1$ называется режимом, лимитированным поверхностью, SLR. По аналогии с однослойной мембраной, случай проницаемости многослойной мембраны с $U \ll 1$ можно назвать *эффективным SLR* (ESLR – effective SLR). В этом случае первый член правой части в уравнении (3.6) много меньше второго. При таком условии (3.6) дает:

$$u_{1l} = B u_{nr}.$$

Уравнение (3.5) остается прежним:

$$u_{1l}^2 + A u_{nr}^2 = 1.$$

Из этих двух уравнений находится концентрация на выходной стороне

$$u_{nr}^2 = \frac{1}{A + B^2}. \quad (3.10)$$

Видно, что в этом случае концентрация на выходной стороне и, следовательно, проникающий поток зависят только от растворимостей и коэффициентов рекомбинации на входной и выходной сторонах мембраны и не зависят ни от коэффициентов диффузии, ни от растворимостей в промежуточных слоях в объеме мембраны. Таким образом, проницаемость вообще не зависит от свойств в объеме мембраны и зависит только от свойств приповерхностных областей.

Случай 2. $U \gg 1$. В этом случае первое слагаемое правой части уравнения (3.6) много больше второго и, следовательно,

$$u_{1l} = AVu_{nr}^2.$$

Подставляя это выражение в (3.5), находим:

$$u_{nr}^2 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4V^2}}{2AV^2}. \quad (3.11)$$

По аналогии с однослойной мембраной, этот режим можно назвать *эффективным DLR* (EDLR – effective DLR).

3.3. Проницаемость через мембраны с неоднородными свойствами

Пусть длина каждого слоя многослойной перегородки стремится к нулю ($l_i \rightarrow 0$), а число слоев неограниченно возрастает. Тогда многослойная структура перейдет в мембрану с непрерывными неоднородными по глубине коэффициентами диффузии и растворимости. Величины A, B при этом остаются без изменений, а параметр V запишется в «интегральной» форме:

$$V = k_{r1} S^2(0) \sqrt{P} \int_0^l \frac{dx}{D(x) S(x)}, \quad (3.12)$$

где l – толщина неоднородной мембраны. Выражение (3.12) можно назвать транспортным параметром для мембраны с неоднородными свойствами. Уравнение (3.8) при этом остается в силе.

Естественно, что классификация многослойных мембран, проведенная выше, целиком переносится и на мембраны с неоднородными свойствами, только вместо параметра (3.7) надо везде подставлять параметр (3.12).

Таким образом, предложенный метод позволяет рассчитать проницаемость мембраны с неоднородными по толщине свойствами в стационарном режиме, не решая уравнений диффузии, а решая только алгебраическое уравнение (3.8). Обращает на себя внимание тот факт, что решение уравнения (3.8) зависит от характера изменения растворимости по толщине мембраны, классическое же уравнение диффузии записывается для постоянной растворимости.

3.4. Коэффициент снижения проницаемости

Для уменьшения проникновения изотопов водорода через конструкционные материалы на эти материалы могут наноситься защитные покрытия. Для характеристики эффективности использования дополнительных защитных слоев используется так называемый *коэффициент снижения проницаемости* (permeation reduction factor – PRF). Для многослойной мембраны он может быть определен следующим образом. Пусть слой с номером j будет базовым, т.е. именно он является несущим конструкционным слоем, который надо защитить от проникновения водорода, а остальные слои (с номерами $i = 1, \dots, j-1, j+1, \dots, n$) – защитными слоями. Пусть проникающий поток через незащищенный базовый слой (однослойная ситуация) равен J_{out}^{bare} , а проникающий поток через многослойную конструкцию (включающую в себя, в том числе и базовый

слой) равен J_{out} . Тогда коэффициент снижения проницаемости можно определить как

$$K = \frac{J_{out}^{bare}}{J_{out}}. \quad (3.13)$$

Чем больше PRF, тем больше проявляются защитные свойства дополнительных слоев.

Если c_{jr} – концентрация водорода в стационарном режиме на выходной стороне однослойной симметричной мембраны, которой является базовый слой, то проникающий поток через базовый слой равен:

$$J_{out}^{bare} = k_{rj} c_{jr}^2 = k_{rj} S_j^2 P x^2, \quad (3.14)$$

где x – безразмерная концентрация на выходной стороне незащищенного базового слоя, нормированная на сивертсовскую концентрацию в этом слое. Проникающий поток через всю многослойную мембрану равен:

$$J_{out} = k_m S_1^2 P u_{nr}^2, \quad (3.15)$$

где u_{nr} – безразмерная концентрация на выходной границе многослойной мембраны, нормированная на сивертсовскую концентрацию в первом слое.

Таким образом, коэффициент снижения проницаемости равен:

$$K = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \left(\frac{x}{u_{nr}} \right)^2. \quad (3.16)$$

Обозначим транспортный параметр базового слоя W_j . Если $W_j \ll 1$, то проникновение через базовый слой происходит в режиме SLR. Тогда безразмерная концентрация в симметричной мембране:

$$x^2 = \frac{1}{2}. \quad (3.17)$$

Если $W_j \gg 1$, то проникновение через базовый слой происходит в DLR. Полагая в (3.11) $A = 1$ и $V = W$, найдем концентрацию x в этом случае:

$$x^2 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4W_j^2}}{2W_j^2} \approx \frac{1}{W_j}. \quad (3.18)$$

Таким образом, возможны четыре предельных режима транспорта через многослойную мембрану, соответствующие режимам SLR, DLR для базового слоя и режимам ESLR, EDLR всей мембраны. Подставляя в (3.16) выражения (3.17), (3.18) и (3.10), (3.11), найдем значения PRF в каждом из четырех случаев. Результаты представлены в табл. 3.1.

Параметр U для многослойной мембраны является аналогом параметра W для однослойной мембраны. Аналитические выражения для предельных режимов транспорта для однослойной мембраны согласуются (с точностью порядка 2 %) с точными численными расчетами, если $W \gg 10^3$ для DLR и $W \ll 10^{-2}$ для SLR. Для многослойной мембраны формулы из табл. 3.1 будут выполняться с такой же точностью при $U \gg 10^3$, $W_j \gg 10^3$ или $U < 10^{-2}$, $W < 10^{-2}$.

Таблица 3.1

Значения PRF в предельных случаях

PRF	$U \gg 1$ (EDLR)	$U \ll 1$ (ESLR)
$W_j \gg 1$ (DLR)	$K = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{2AV^2/W_j}{\sqrt{1+4V^2}-1}$	$K = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{A+B^2}{W_j}$
$W_j \ll 1$ (SLR)	$K = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{AV^2}{\sqrt{1+4V^2}-1}$	$K = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{A+B^2}{2}$

Полученные выражения для PRF позволяют анализировать влияние свойств материалов, составляющих многослойную мембрану, на проницаемость. Однако из-за сложной зависимости PRF от параметров материалов такой анализ, хотя и возможен в принципе, включал бы в себя огромное количество случаев, соответствующих различным комбинациям толщин, растворимостей, коэффициентов диффузии и рекомбинации, и был бы мало нагляден. Вместе с тем, можно заметить, что, например, режимы EDLR-SLR и ESLR-SLR эффективнее режимов EDLR-DLR и ESLR-DLR, соответственно, из-за наличия параметра W_j в знаменателях соответствующих выражений.

3.5. Влияние перестановок слоев на проницаемость

Полученные выражения для PRF позволяют проследить, как влияет перестановка нескольких слоев в многослойной мембране на ее проницаемость. Для того чтобы выяснить этот вопрос, необходимо рассмотреть два предельных случая EDLR и ESLR.

Случай первый. Режим EDLR. Как было показано, PRF имеет для этого случая вид

$$K^{EDD} = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{2AV^2/W_j}{\sqrt{1+4V^2}-1}, \quad (3.19)$$

если базовый слой в режиме DLR, и вид

$$K^{EDS} = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{AV^2}{\sqrt{1+4V^2}-1}, \quad (3.20)$$

если базовый слой в режиме SLR.

Почти всегда, если $U \gg 1$, то и $V \gg 1$, так как $V = BU / A$, а отношение B / A для реальных материалов не бывает много меньше одного.

Учитывая это, можно переписать (3.19) и (3.20) в виде

$$K^{EDD} = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{AV}{W_j}; \quad (3.21)$$

$$K^{EDS} = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{AV}{2}. \quad (3.22)$$

Наконец, используя определение V и подставляя его в (3.21) и (3.22), находим:

$$K^{EDD} = k_{rj} S_j^2 \frac{\sqrt{P}}{W_j} \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{S_i D_i}; \quad (3.23)$$

$$K^{EDS} = k_{rj} S_j^2 \frac{\sqrt{P}}{2} \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{S_i D_i}. \quad (3.24)$$

Полученные формулы позволяют проанализировать влияние перестановок любых двух слоев на PRF относительно базового

слоя с номером j . Из двух вышеприведенных формул видно, что перестановка слоев меняет только порядок следования слагаемых в суммах и, таким образом, не может изменить PRF. Так как перестановка любого количества слоев может быть сведена к конечному числу перестановок двух слоев, остается заключить, что перестановка любого количества любых слоев в режиме EDLR не изменяет PRF относительно базового слоя и, как следствие, проникающий поток.

При перестановке внутреннего и внешнего защитных слоев изменяются свойства поверхности, но это не изменяет проникающего потока. Это свойство как раз и означает, что проникновение через мембрану происходит в режиме EDLR и зависит только от объемных характеристик материалов.

Случай второй. Режим ESLR. Выражения для PRF в этом режиме:

$$K^{ESD} = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{A+B^2}{W_j}; \quad (3.25)$$

$$K^{ESS} = \frac{k_{rj}}{k_m} \left(\frac{S_j}{S_1} \right)^2 \frac{A+B^2}{2}. \quad (3.26)$$

Подставляя определения коэффициентов A и B , получаем:

$$K^{ESD} = \frac{k_{rj} S_j^2}{W_j} \left(\frac{1}{S_1^2 k_{r1}} + \frac{1}{S_n^2 k_{rn}} \right);$$

$$K^{ESS} = \frac{k_{rj} S_j^2}{2} \left(\frac{1}{S_1^2 k_{r1}} + \frac{1}{S_n^2 k_{rn}} \right).$$

Из этих уравнений видно, что PRF относительно базового слоя с номером j не зависит от коэффициентов диффузии в слоях. Это означает, что проникновение происходит в ESLR. Видно, что PRF не

зависит от свойств внутренних защитных слоев, а определяется свойствами двух крайних (внешних) защитных слоев.

Если j -й слой остается всегда внутренним, то при перестановке двух крайних защитных слоев коэффициент уменьшения проницаемости не изменяется. Если же внешний защитный слой меняется местами с одним из внутренних слоев ($n \neq j$), то из-за различия в S и k_r у этих слоев PRF может как увеличиться, так и уменьшиться.

ГЛАВА 4

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

4.1. Влияние шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности – один из факторов, который может влиять на проницаемость водорода через твердотельные перегородки. Обычно в условиях эксперимента проводятся исследования с очищенными и отполированными поверхностями. Тем не менее, шероховатость не всегда может быть исключена абсолютно. Математическое описание проницаемости через мембраны обычно основывается на решении одномерной задачи диффузии с граничными условиями, учитывающими процессы абсорбции и десорбции. Шероховатость можно учесть, если ввести параметр $\sigma = A / A_0$, где A – действительная площадь поверхности мембраны, A_0 – геометрическая площадь поверхности. В этом случае σ является коэффициентом пропорциональности, который увеличивает абсорбцию и десорбцию. Поэтому для вычисления скоростей абсорбции и десорбции нужно взять произведения (σk_a) и (σk_r) . В данном разделе проведем анализ влияния шероховатости на основе расчетов, учитывающих трехмерную геометрию шероховатости на поверхности. Для этого решим трехмерную (3D) задачу диффузии. Кроме этого продемонстрируем расчеты в одномерной модели. В обоих случаях воспользуемся численными методами решения.

Одномерная модель. Рассмотрим мембрану толщиной L , а транспорт водорода опишем одномерным уравнением диффузии с двумя граничными условиями, удовлетворяющими условию баланса в тонких приграничных слоях на входной стороне ($x = 0$) и на выходной стороне ($x = L$):

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2};$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} dV = D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} A_0 + 2k_a p \sigma A_0 - k_r n^2(x,t) \sigma A_0, \quad x = 0;$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} dV = -D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} A_0 - k_r n^2(x,t) \sigma A_0, \quad x = L.$$

Здесь dV – объем граничного слоя; D – коэффициент диффузии; p – давление водорода на входной стороне; $n(x, t)$ (ат./м³) – концентрация водорода в объеме. В модели считается, что водород попадает в металл из газовой фазы в атомарном виде за счет абсорбции.

В правую часть второго уравнения включены три потока: диффузионный поток из элементарного объема dV в объем мембраны, абсорбционный поток в объем dV из газа и десорбционный поток из dV в газ. Правая часть третьего уравнения содержит две составляющие: диффузию в элементарный объем возле поверхности из объема мембраны и десорбцию с выходной стороны. Давление водорода на входной стороне мембраны поддерживается постоянным, а проникающий через мембрану водород постоянно откачивается. Коэффициенты абсорбции и рекомбинации заданы в качестве микроскопических кинетических параметров, характеризующих материал мембраны, в то время как коэффициент шероховатости определяется геометрией поверхности.

Коэффициенты абсорбции и десорбции, указываемые в различных публикациях, могут различаться в размерностях, так как могут измеряться в количестве десорбированных (абсорбированных) атомов или молекул. Соответственно, множители 2 или 1/2 могут появляться в написании абсорбционных и десорбционных потоков. Здесь мы будем использовать размерность $[k_a] = \text{молекул} \cdot \text{Па}^{-1} \text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$ и $[k_r] = \text{атомов} \cdot \text{Па}^{-1} \text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$, поэтому множитель 2 используется при написании абсорбционного потока, измеряемого в атомах в секунду, через единицу площади. Коэффициенты абсорбции и рекомбинации связаны через растворимость S следующим образом: $2k_a = k_r S^2$. В связи с этим только один коэффициент может быть независимым в уравнении, если известно экспериментальное значение растворимости. Обычно это коэффициент рекомбинации.

Следует заметить, что часто используемый в литературе коэффициент Сивертса K_S не является тождественным растворимости, а связан с ней соотношением $S = 1/K_S$.

Шероховатость и коэффициенты k_a и k_r можно объединить в эффективный коэффициент абсорбции K_a и эффективный коэффициент рекомбинации K_r соответственно:

$$K_a = \sigma k_a,$$

$$K_r = \sigma k_r.$$

Проницаемость водорода через мембрану зависит от нескольких параметров, которые могут быть объединены в транспортный параметр:

$$W = LK_r S \sqrt{p} / D,$$

который также может быть представлен в виде

$$W = (L \sqrt{2K_a p K_r}) / D.$$

Кроме транспортного параметра W , введем транспортный параметр, не связанный с шероховатостью:

$$w = Lk_r S \sqrt{p} / D,$$

так что $W = \sigma w$ – обобщенная характеристика, связывающая и поверхностные кинетические процессы, и шероховатость, в то время, как w определяется только кинетическими процессами на поверхности и может быть рассмотрен как характеристика материала.

Поскольку поверхности мембраны могут отличаться, следует вводить два транспортных параметра W_1 и W_2 на входной и выходной сторонах соответственно.

Трехмерная модель. Для 3-D моделирования шероховатой поверхности можно взять микрорельеф, показанный на рис. 4.1, который состоит из четырехгранных пирамид. Этот рельеф был разбит на одинаковые фрагменты, которые показаны на рис. 4.2. Расчеты проводились для одного фрагмента. Этот фрагмент разделен на элементарные ячейки, для которых составлены уравнения баланса потоков в пограничных элементах (граничные условия) и элементах в объеме рассматриваемого фрагмента (уравнение диффузии).

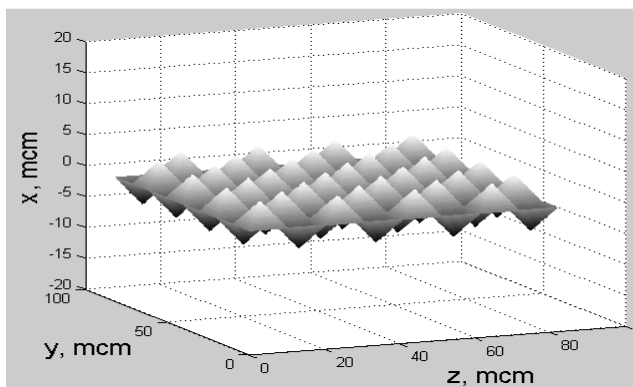


Рис. 4.1. Поверхностный рельеф в 3D модели

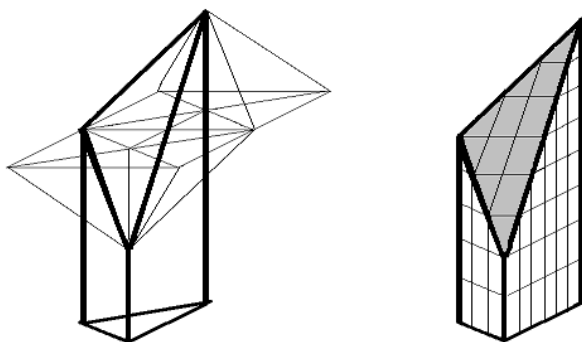


Рис. 4.2. Вершина и дно поверхностного рельефа и фрагмент около поверхностной области, используемый для численных расчетов, который разделен на плоскости и элементарные объемы

Трехмерная задача диффузии может быть представлена в виде:

$$\frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} = D \Delta n(x, y, z, t) .$$

Направление оси x – нормальное (перпендикулярно «поверхности»), направления осей y и z параллельны «поверхности».

Для тех ячеек, которые имеют границу раздела с газом или вакуумом (затененная поверхность на рис. 4.2), необходимо записать граничное условие, которое учитывает процессы абсорбции и десорбции. Баланс частиц в элементарном объеме ячеек dV записывается следующим образом:

$$\left. \frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} \right|_{inlet} dV = \sum_{\xi=x,y,z} J_{\xi}^{dif} dS_{\xi} + 2k_a p \cdot dS_S - k_r n^2 \cdot dS_S ,$$

$$\left. \frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} \right|_{out} dV = \sum_{\xi=x,y,z} J_{\xi}^{dif} dS_{\xi} - k_r n^2 \cdot dS_S .$$

Здесь dV – объем элементарной ячейки; dS_S – площадь поверхности элементарной ячейки на границе между мембраной и газом (мембраной и вакуумом, – затененные грани элементарных ячеек); J_{ξ}^{dif} – диффузионные потоки через границы элементарной ячейки со всеми соседними элементарными ячейками во всех трех направлениях $\xi = x, y, z$; dS_{ξ} – площадь поверхности соприкосновения элементарной ячейки с соседними ячейками. Концентрации в ячейках, находящихся на границах фрагмента и симметричных относительно границы фрагмента, равны между собой; диффузионные потоки через границу между ними равны нулю.

Характерная высота шероховатости для мембран $h \approx 0,1 - 10$ мкм (период шероховатости $a \approx 0,1 - 100$ мкм) обычно во много раз меньше, чем толщина мембраны $L \sim 0,1 - 1$ мм. Поэтому пространственная сетка для конечно-разностного дифференциального уравнения состоит из трех слоев. Два слоя толщиной $(2 \div 3)h$ с маленькими элементарными ячейками были размещены около входной и выходной поверхностей, а в остальной мембране элементарные

ячейки были большего размера. На границе слоев с маленькими и большими ячейками значения концентрации сшивались вдоль общей границы.

Сравнение 1D и 3D моделей. Пример численных расчетов профилей концентрации в трехмерной модели приведен на рис. 4.3 и рис. 4.4. На рис. 4.3 показана концентрационная топографическая карта выходной поверхности. На рис. 4.4 показан разрез поперек мембраны и линии равной концентрации в плоскости разреза. Видно, что линии равной концентрации искривлены только внутри выступов и в непосредственной близости от них. Этот рисунок приведен для диффузионно-лимитированного режима. В режиме, лимитированном поверхностью, концентрация примерно одинакова по всей мембране, в том числе в области поверхностной шероховатости.

Расчеты, сделанные для 3D модели, показывают, что распределение концентрации водорода под шероховатой входной поверхностью вблизи нее практически однородно и близко к значению концентрации для гладкой мембраны в любом режиме проницаемости (от DLR до SLR). Поэтому неоднородностью концентрации на входной стороне можно пренебречь. Распределение концентрации на выходной стороне в режиме SLR также практически однородное, но в режиме DLR концентрацию уже нельзя считать однородной. Как видно из рис. 4.4, концентрация вблизи выходной поверхности меняется очень сильно в DLR ($w = 10^4$).

На выходной стороне максимальная концентрация наблюдается на дне впадины, так как диффундирующий водород в первую очередь достигает этих точек выходной стороны.

На небольших расстояниях от поверхности концентрации, рассчитанные по трехмерной модели, становятся близки к концентрации, рассчитанной по одномерной модели. Это приводит к тому, что диффузионный поток в стационарном режиме (и проникающий поток соответственно) примерно одинаковый в обеих моделях. На рис. 4.5 показано сравнение расчетов по трехмерной и одномерной моделям для диффузионно-лимитированного режима.

Одинаковая степень шероховатости может быть получена различными способами. Например, можно увеличивать высоту пиков

и расстояние между ними, оставляя σ без изменений. На рис. 4.5 показан случай изменения h при постоянном значении $\sigma = 1.5$.

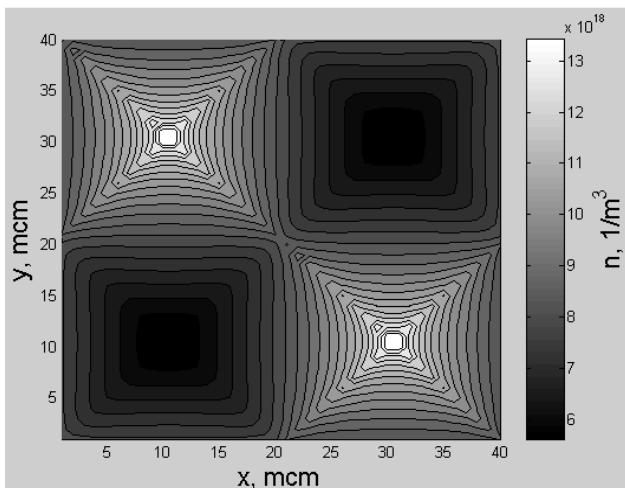


Рис.4.3. Топографическая карта концентрации на выходной стороне мембраны. Толщина мембраны $L = 1$ мм, высота неровностей $h = 15$ мкм, шероховатость $\sigma = 1,8$, транспортный параметр $W = 10^4$

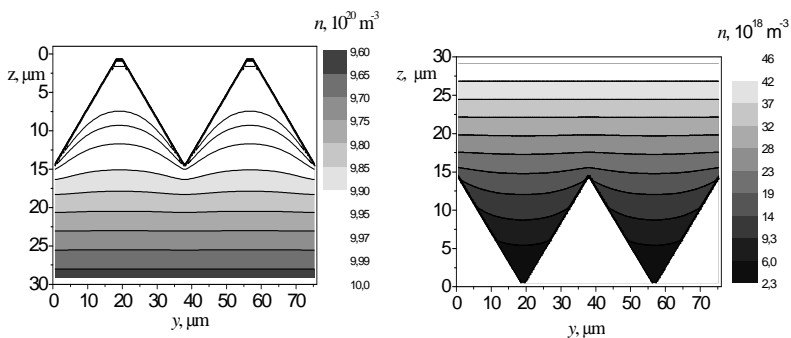


Рис.4.4. Линии равной концентрации вблизи входной и выходной сторон мембраны в диффузионно-лимитировано режиме проникновения. Толщина мембраны $L = 1$ мм, высота неровностей $h = 15$ мкм, шероховатость $\sigma = 1,8$, транспортный параметр $W = 10^4$

Видно, что различие между моделями составляет всего несколько процентов при высоких транспортных параметрах. При понижении транспортного параметра различие уменьшается, и в режиме проницаемости, лимитированной диффузией, оба решения уже неразличимы.

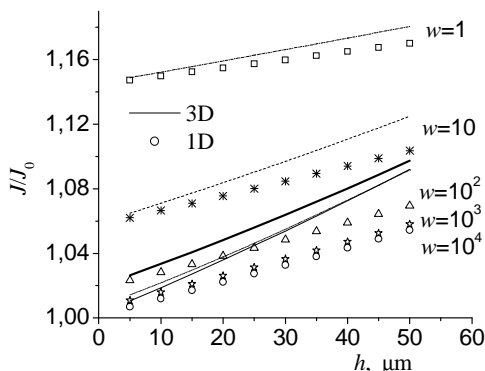


Рис.4.5. Сравнение стационарных проникающих потоков, рассчитанных в трехмерной и одномерной моделях при постоянной шероховатости 1,5, но различной высоте рельефа, при различных транспортных параметрах

Нужно отметить, что зависимость от h в 1D модели связана с увеличением эффективной толщины L с ростом шероховатости. Приведенный пример показывает, что 1D модель дает очень неплохой результат при расчете проницаемости через шероховатую поверхность для любых режимов проницаемости.

Динамика проницаемости. Поскольку одномерная модель дает хорошее согласие с трехмерной моделью, вполне возможно использовать одномерную модель для анализа влияния шероховатости на проницаемость. На рис. 4.6 и 4.7 продемонстрировано влияние шероховатости на динамику проницаемости в DLR и SLR режимах соответственно; обозначения следующие: I – мембрана с гладкими входной и выходной сторонами; II – входная сторона – гладкая, выходная сторона шероховатая; III – входная сторона – шероховатая, выходная гладкая; IV – обе стороны мембраны име-

ют одинаковую шероховатость; τ_I – время задержки проницаемости для мембраны с гладкими сторонами, которое имеет разное значение в разных режимах проницаемости.

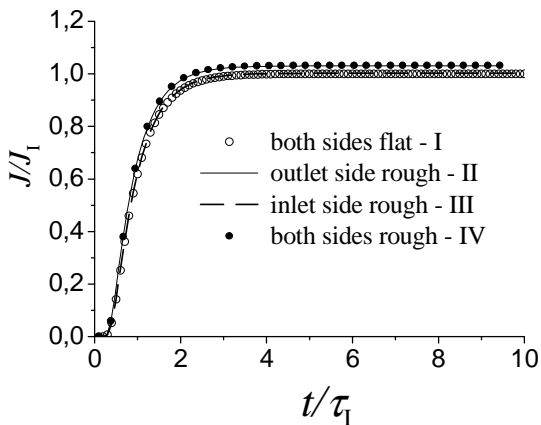


Рис. 4.6. Проникающий поток как функция времени для мембран 4-х типов в режиме DLR $w = 10^2$ и $\sigma = 2$

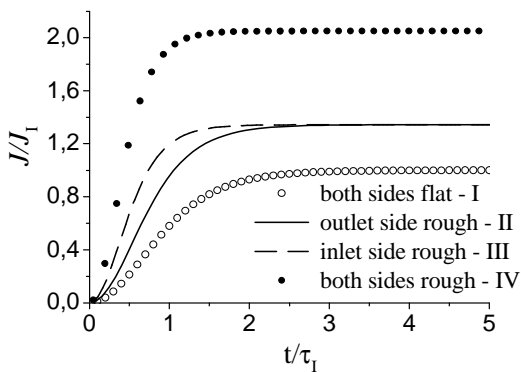


Рис. 4.7. Проникающий поток, как функция времени для мембран 4-х типов в режиме SLR $w = 10^{-3}$ и $\sigma = 2$

Расчеты показали, что влияние шероховатости на динамику проницаемости зависит от режима проницаемости. При $w = 100$ (см. рис. 4.6), что близко к «чистому» DLR, различия очень незначительны. В чистом DLR проницаемость не зависит от шероховатости. При $w = 0,001$, что близко к SLR (см. рис. 4.7), шероховатость сильно влияет на динамику проницаемости. Различаются и стационарное значение проникающего потока, и переходный режим. В стационарном режиме наименьшая проницаемость у мембраны, имеющей обе гладкие поверхности, а наибольшая – у мембраны, имеющей обе шероховатые поверхности. В случае, когда одна сторона – гладкая, а другая – нет, стационарные потоки совпадают, но в переходном режиме есть отличия.

На рис. 4.8 представлена зависимость времени задержки проницаемости от шероховатости в режиме SLR. Видно, что даже незначительная шероховатость может уменьшать время задержки в несколько раз.

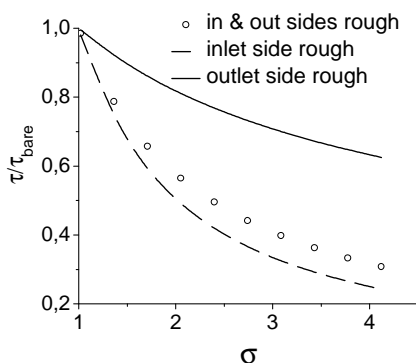


Рис. 4.8. Время задержки проницаемости в режиме SLR ($w = 10^{-3}$) как функция шероховатости для различных мембран

На рис. 4.9 и 4.10 представлены зависимости отношения проникающего потока через мембрану с шероховатыми поверхностями к потоку через мембрану с гладкими поверхностями от степени шероховатости для различных значений транспортного параметра w .

На рис. 4.9 рассматривается случай симметричной мембраны, а на рис. 4.10 – случай асимметричной мембраны.

Видно, что в режиме DLR (большие значения w) проникающий поток не зависит от σ в стационарном режиме. Это объясняется тем, что равновесная концентрация и градиент концентрации не зависят от σ . В режиме SLR проникающий поток через симметричную мембрану линейно зависит от σ . Причина в том, что водород однородно распределяется вдоль толщины мембраны в стационарном SLR режиме, концентрация на поверхности не зависит от шероховатости, а поток пропорционален квадрату концентрации на выходной стороне и линейно зависит от σ . Для асимметричной мембраны в режиме SLR зависимость от σ нелинейна. Как видно из графиков, шероховатость на выходной стороне (мембрана II) приводит к большему увеличению проницаемости, чем шероховатость на входной стороне (мембрана III).

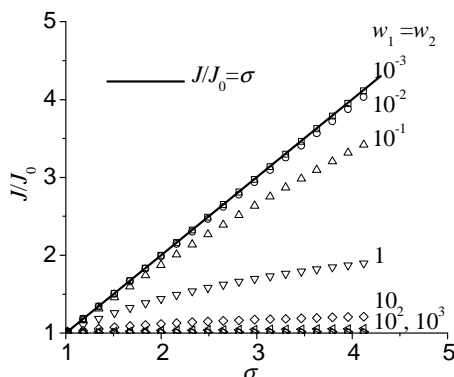


Рис. 4.9. Зависимость отношения проникающего потока через симметричную мембрану с шероховатыми поверхностями к проникающему потоку через мембрану с гладкими поверхностями от степени шероховатости $\sigma = S/S_0$ для различных значений транспортного параметра w

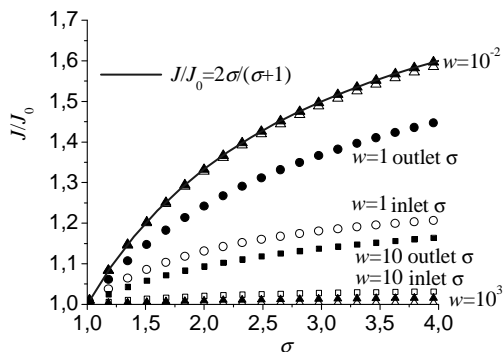


Рис. 4.10. Проникающий поток через асимметричную мембрану при различных значениях транспортного параметра w . Заполненные символы – случай, когда входная сторона гладкая, выходная – шероховатая. Незаполненные символы – случай, когда входная сторона шероховатая, а выходная – гладкая

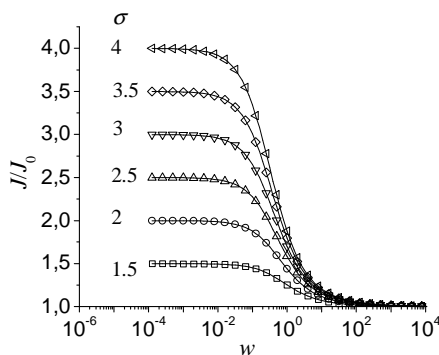


Рис. 4.11. Зависимость отношения проникающего потока через мембрану с шероховатыми поверхностями к проникающему потоку через мембрану с гладкими поверхностями от транспортного параметра W , для различных значений степени шероховатости $\sigma = S/S_0$. Показан случай симметричной мембраны

На рис.4.11 показаны результаты, приведенные на рис.4.9, но перестроенные как зависимость проникающего потока от транспортного параметра при разных шероховатостях.

Особенности изменения стационарного проникающего потока с шероховатостью качественно аналогичны особенностям изменения проникающего потока с коэффициентом рекомбинации. Это не удивительно, поскольку при одномерном моделировании два этих параметра фигурируют в уравнениях в виде произведения. Увеличение σ сдвигает режим проницаемости в сторону DLR так же, как и k_r .

Аналитическая зависимость для стационарного потока. Шероховатость поверхности не влияет в DLR, поэтому ограничимся рассмотрением SLR. Рассмотрим вначале асимметричные мембраны, у которых одна из сторон – гладкая, а другая – шероховатая. Проникающий поток через симметричную мембрану с гладкими поверхностями (назовем ее мембраной типа I) равен $J_0 = J_{perm}^I = J_{abs}^I / 2$ – поток реэмиссии на входной стороне и проникающий поток равны между собой и составляют половину от абсорбционного потока.

Абсорбционные потоки для мембраны с обеими гладкими сторонами (мембрана I) и для мембраны с гладкой входной стороной, но шероховатой выходной (назовем ее мембраной типа II) равны: $J_{abs}^{II} = J_{abs}^I$. Поэтому $J_{abs}^{II} = 2J_0$. Площадь поверхности входной стороны в σ раз меньше, чем площадь выходной стороны, поэтому поток ре-эмиссии на входной стороне в σ раз меньше, чем проникающий поток на выходной стороне (J^{II}). Таким образом, баланс потоков в стационарном режиме может быть представлен в виде $J_{abs}^{II} = J^{II} + J^{II} / \sigma$. Поэтому $J^{II} / J_0 = 2\sigma / (\sigma + 1)$.

Для мембраны с шероховатой входной стороной, но гладкой выходной (назовем ее мембрана типа III) абсорбционный поток в σ раз больше, чем в случае с гладкой входной стороной, а поток ре-эмиссии в σ раз больше, чем проникающий поток J^{III} . Поэтому

уравнение для баланса потоков имеет вид: $2\sigma \cdot J_0 = \sigma \cdot J^{III} + J^{III}$,
откуда $J^{III} / J_0 = 2\sigma / (\sigma + 1)$.

Итак, проникающий поток в стационарном SLR режиме не зависит от того, которая сторона шероховатая.

Аналитическая зависимость проникающего потока в режиме SLR для ассиметричных мембран также приведена на рис. 4.10. Наблюдается хорошее совпадение с численными расчетами.

Рассмотрим теперь симметричную мембрану с одинаковыми шероховатыми входными и выходными поверхностями (назовем ее мембраной типа IV) в режиме SLR. Для симметричной мембраны потоки ре-эмиссии и проникающий потоки равны, поэтому проникающий поток составляет половину от абсорбционного потока: $J^{IV} = J_{abs}^{IV} / 2$. Так как входная сторона – шероховатая, то абсорбционный поток через шероховатую поверхность в σ раз больше, чем через гладкую поверхность: $J_{abs}^{IV} = \sigma J_{abs}^I$. Таким образом, имеем $J^{IV} / J_0 = \sigma$. На рис.4.9 эта линейная зависимость показана сплошной линией. Видно, что она хорошо совпадает с численными расчетами.

Увеличение шероховатости может влиять на накопление водорода в мембране, что показано на рис. 4.12. В режиме DLR накопление водорода не зависит от шероховатости σ . В режиме SLR шероховатость на входной и выходной сторонах по-разному влияет на концентрацию. Шероховатость на входной стороне приводит к увеличению накопления водорода за счет увеличения абсорбционного потока. Одновременно это приводит к росту проникающего потока. Шероховатость на выходной стороне (при постоянном абсорбционном потоке) приводит к увеличению проникающего потока (см. рис. 4.8), и снижению накопления водорода.

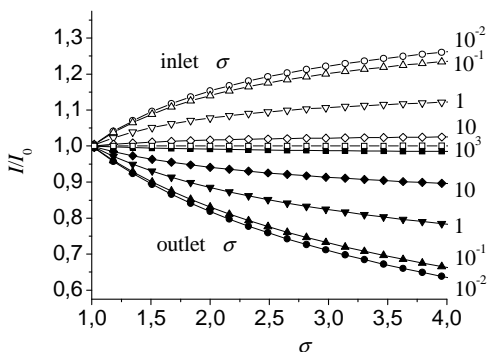


Рис. 4.12. Накопление водорода в мембранах с одной шероховатой стороной, относительно накопления в мембране с гладкими сторонами в зависимости от степени шероховатости σ для различных значений транспортного параметра

4.2. Влияние трещин в защитном слое

Для предотвращения проникновения изотопов водорода через конструкционные материалы используют разнообразные барьерные слои. Обычно барьером для проницаемости является оксидный слой или нанесенное на конструкционный материал покрытие. Ожидаемый коэффициент уменьшения проницаемости за счет использования барьерных слоев составляет около 10000. Однако реально эта величина не превышает 100 и может уменьшаться до 10. Одной из причин резкого снижения барьерного эффекта является наличие трещин в материале покрытия. В данном разделе проведен анализ влияния трещин на эффективность защитных слоев, нанесенных на входную сторону мембраны.

Защитные слои из непроницаемого материала с трещинами. Предположим, что совершенный защитный слой абсолютно непроницаем для водорода, однако в нем имеются трещины или иные несовершенства, которые позволяют молекулам водорода проникать через них и диссоциировать на свободной поверхности защищаемого материала. В этом случае проницаемость водорода будет

зависеть от величины открытой (незащищенной) поверхности мембраны S_{open} . Если вся поверхность мембраны S_m , то доля открытой поверхности равна $\alpha = S_{open} / S_m$. После абсорбции атомы водорода диффундируют как перпендикулярно к поверхности – к противоположной стороне мембраны, так и параллельно поверхности, заполняя пространство под защитным покрытием. Допустим, что расстояния между трещинами малы (много меньше толщины мембраны). Тогда заполнение пространства между трещинами происходит быстро по сравнению со временем диффузии к выходной поверхности. При этом концентрация атомов водорода в плоскостях, параллельных поверхности, выравнивается и становится почти однородной на расстояниях от поверхности порядка расстояний между трещинами. Если это расстояние много меньше толщины мембраны, то неоднородностью концентрации в направлениях, параллельных поверхности, можно пренебречь, и рассматривать одномерную задачу диффузии вместо трехмерной. При этом влияние трещин сводится к уменьшению потока адсорбируемых частиц на величину α : $J^in = \alpha J_b^in$, где J^in – абсорбционный поток в мембрану с защитным слоем с трещинами; J_b^in – абсорбционный поток в незащищенную мембрану. Аналогично, десорбция с входной стороны происходит только со свободной поверхности между трещинами, так что поток десорбции равен $J^{out} = \alpha k_r n_1^2$, где n_1 – концентрация водорода на входной стороне, а k_r – коэффициент рекомбинации.

Стационарный проникающий поток может быть определен решением стационарного одномерного уравнения диффузии:

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0, \quad 0 < x < L,$$

с двумя граничными условиями:

$$J^{in} - J^{out} + D \frac{\partial n}{\partial x} = 0, \quad x = 0;$$

$$J^{perm} + D \frac{\partial n}{\partial x} = 0, \quad x = L,$$

где J^{perm} – проникающий через мембрану поток водорода. Система последних двух уравнений дает баланс потоков: $J^{out} + J^{perm} = J^{in}$. Как уже отмечалось ранее, режим проницаемости зависит от транспортного параметра $W = Lk_r S \sqrt{p} / D$, где S – растворимость, а p – давление газа. Помимо транспортного параметра W , по аналогии с задачей шероховатости, введем также величину $w = L\alpha k_r S \sqrt{p} / D$, так что $w = \alpha W$.

Режим, лимитированный поверхностью. В SLR режиме концентрация водорода почти одинакова по толщине мембраны. Таким образом, концентрации на входной и выходной сторонах незащищенной («голой») мембраны равны: $n_{1b} = n_{2b} \equiv n_b$, а баланс потоков запишется в виде $J_b^{in} = k_r n_{1b}^2 + k_r n_{2b}^2 = 2k_r n_b^2$. Следовательно, концентрация водорода в незащищенной мембране равна $n_b = \sqrt{J_b^{in} / (2k_r)}$. Для мембраны с покрытием концентрации на входе и выходе тоже равны: $n_1 = n_2 \equiv n$, а баланс потоков запишется в виде $J^{in} = \alpha J_b^{in} = \alpha k_r n_1^2 + k_r n_2^2 = (\alpha + 1)k_r n^2$. Таким образом, концентрация в мембране с покрытием равна $n = \sqrt{\alpha J_b^{in} / ((\alpha + 1) \cdot k_r)} = \sqrt{2\alpha / (\alpha + 1)} \cdot n_b$. Теперь можно записать выражение для коэффициента снижения проницаемости (PRF):

$$K_J = J_b^{perm} / J^{perm} = k_r \cdot n_{2b}^2 / (k_r \cdot n_2^2) = (\alpha + 1) / (2\alpha). \quad (4.1)$$

За счет снижения поступления водорода в мембрану с покрытием общее содержание водорода уменьшится. Для количественной ха-

рактические введем коэффициент уменьшения содержания водорода:

$$K_l = m_b(H) / m(H) = n_b / n = \sqrt{(\alpha + 1) / (2\alpha)}. \quad (4.2)$$

Режим, лимитированный диффузией. В режиме DLR концентрация на выходной стороне пренебрежимо мала как для незащищенной мембраны $n_{2b} \ll n_{1b} \equiv n_b$, так и для мембраны с покрытием $n_2 \ll n_1 \equiv n$. Проникающий поток в обоих случаях равен диффузионному потоку: $J_b^{perm} = D n_b / L$ и $J^{perm} = D n / L$, а коэффициент уменьшения проницаемости равен отношению концентраций.

Для мембраны с покрытием абсорбционный поток в $1/\alpha$ раз меньше, чем абсорбционный поток через незащищенную мембрану. В результате баланс потоков имеет вид:

$$\alpha J_b^{in} = \alpha k_r n^2 + D n / L,$$

что дает выражение для концентрации в мембране с покрытием:

$$n = \left(-D / L + \sqrt{D^2 / L^2 + 4\alpha^2 k_r \cdot J_b^{in}} \right) / (2\alpha k_r).$$

Можно переписать это выражение, используя определение транспортного параметра $W = k_r S \sqrt{p} L / D$. Если принять во внимание, что коэффициенты абсорбции и рекомбинации связаны через растворимость: $2k_a = k_r S^2$, а абсорбционный поток определяется как $J_b^{in} = 2k_a p$, то транспортный параметр можно представить в виде:

$$W = \sqrt{k_r J_b^{in}} L / D.$$

Следовательно,

$$n = \left(-1 + \sqrt{1 + 4\alpha^2 W^2} \right) D / (2\alpha L k_r).$$

Баланс потоков для мембраны без защитного покрытия имеет вид

$$J_b^{in} = k_r n_b^2 + D n_b / L,$$

решение которого

$$n_b = \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot W^2} \right) D / (2L k_r).$$

Коэффициент уменьшения проницаемости PRF для DLR равен:

$$K_J = \frac{J_b^{perm}}{J^{perm}} = \frac{\alpha \left(\sqrt{1 + 4 \cdot W^2} - 1 \right)}{\left(\sqrt{1 + 4\alpha^2 W^2} - 1 \right)}. \quad (4.3)$$

Коэффициент снижения накопления водорода для DLR имеет такой же вид, что и PRF:

$$K_I = \frac{m_b(H)}{m(H)} = \frac{n_b}{n} = \frac{\alpha \left(\sqrt{1 + 4 \cdot W^2} - 1 \right)}{\left(\sqrt{1 + 4\alpha^2 W^2} - 1 \right)}. \quad (4.4)$$

Трехмерная модель. Расчет проницаемости через мембрану с барьерным покрытием с трещинами можно выполнить и численно, решая трехмерную задачу диффузии. Для моделирования сети трещин была выбрана гексагональная пространственная структура (рис. 4.13). Молекулярный водород проникает через трещины пря-

мо на входную поверхность материала мембраны, абсорбируется и диффундирует к выходной стороне. Диффузией и растворимостью водорода в защитном слое пренебрегается. В данной схеме доля открытой поверхности мембраны равна

$$\alpha = \frac{S_{cracks}}{S} = \frac{2h}{l} \operatorname{tg}(\pi/3),$$

где h – ширина трещин, l – характерная длина трещин (длина стороны шестиугольника).

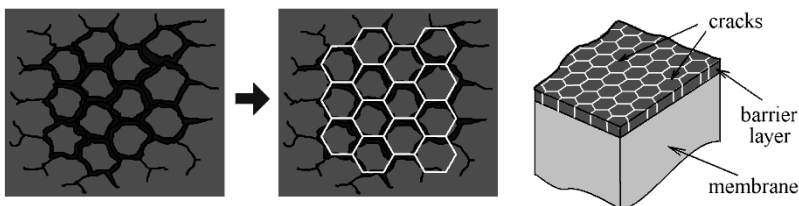


Рис.4.13. Схема трехмерной модели мембраны с трещинами в защитном слое; cracks – трещины, barrier layer – защитный слой, membrane – мембрана

Для численного решения поверхность разбивается на идентичные фрагменты, и решение проводится для одного фрагмента.

В стационарном случае задача сводится к решению трехмерного параболического уравнения в частных производных $\Delta n(x, y, z) = 0$ с граничными условиями.

На входной стороне нужно записать два граничных условия. Одно из них – для поверхности, открытой для газа в трещинах, а второе – для поверхности под защитным покрытием:

$$\begin{aligned} J^{\text{in}} - k_r n(x, y, z)^2 + D \nabla n(x, y, z) &= 0, \\ D \nabla n(x, y, z) &= 0, \quad x = 0. \end{aligned}$$

На выходной стороне граничное условие имеет вид

$$k_r n(x, y, z)^2 + D \nabla n(x, y, z) = 0, \quad x = L.$$

Граничные условия для боковых сторон фрагмента, являющихся границами раздела между фрагментами, записываются как

$$D \nabla n(x, y, z) = 0.$$

На рис. 4.14 представлено распределение концентрации водорода на входной стороне мембраны с трещинами в защитном слое для DLR режима, полученное численным решением 3D задачи. Толщина мембраны – 1 мм, длина трещин – 12 мкм, ширина трещин – 280 нм, транспортный параметр – $W = 10^4$. Видно, что даже для DLR режима перепад концентрации между зонами, открытыми для абсорбции из газа, и зонами, находящимися под защитным покрытием, незначительный (менее 1 %). В случае SLR этот перепад становится еще меньше. Почти равномерное распределение концентрации на входной поверхности делает правомерным использование одномерного приближения, которое рассмотрим позже.

Деградация свойств покрытия при растрескивании. Рассмотрим влияние растрескивания на проникающий поток при различных значениях параметра проницаемости.

На рис. 4.15 проиллюстрирована деградация защитных свойств мембраны при увеличении доли открытой поверхности в трещинах при различных значениях W , полученная численным решением трехмерной задачи. Отношение проникающего потока через мембрану с покрытием J к потоку через незащищенную исходную мембрану J_{bare} чрезвычайно мало при низких α , что свидетельствует о высокой эффективности защитного покрытия. По мере растрескивания защитного покрытия и увеличения α проникающий поток через мембрану с защитным слоем возрастает и в конечном итоге становится таким же, как и через незащищенную мембрану, т.е. защитное покрытие перестает играть свою роль.

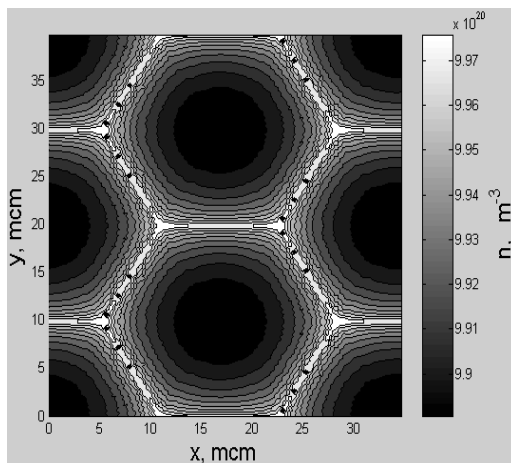


Рис. 4.14. Распределение концентрации водорода на входной поверхности мембраны (толщиной 1 мм) с трещинами в защитном слое для DLR режима (решение трехмерной задачи)

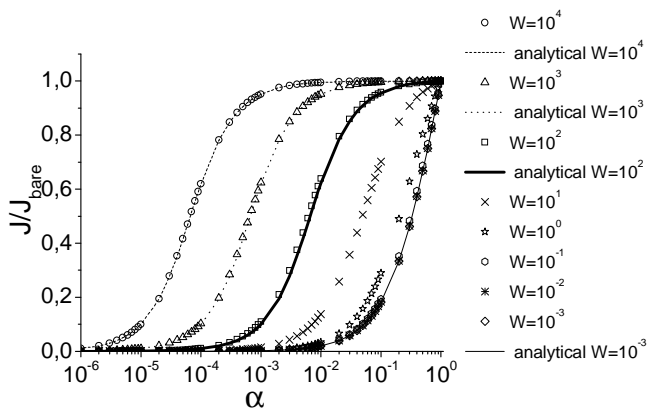


Рис. 4.15. Зависимость отношения потока через мембрану с защитным покрытием к потоку через мембрану без покрытия от степени растрескивания покрытия

Быстрее всего (при наименьших α) деградация защитных свойств происходит, если защищаемая мембрана работает в DLR режиме ($W \gg 1$). Из рисунка видно, что, например, при $W = 10^4$ коэффициент подавления проницаемости составляет всего около 10 уже при $\alpha = 10^{-5}$, при $\alpha = 10^{-4}$ он уменьшается примерно до 2, а при $\alpha = 10^{-3}$ эффективность защитного барьера практически сводится к нулю, так что защищенная мембрана почти не отличается от незащищенной.

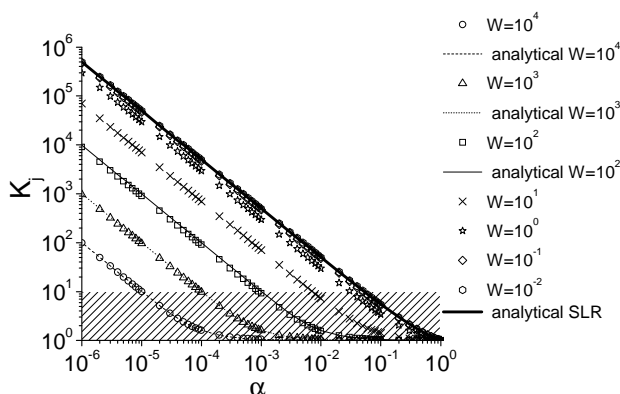


Рис. 4.16. Аналитические и расчетные зависимости PRF от фактора ограничения входной поверхности мембраны с защитным слоем

Результаты численных расчетов, пересчитанные на величину коэффициента уменьшения проницаемости, изображены на рис.4.16. На этом же рисунке представлены аналитические зависимости для PRF (4.1) и (4.3), полученные в предельных режимах SLR и DLR. Видно, что для предельных режимов наблюдается очень хорошее совпадение между численным и аналитическим решениями.

Из рис. 4.16 видно также, что для $PRF > 4$ коэффициент снижения проницаемости обратно пропорционален α (стоит отметить, что значения PRF меньше 10 не представляют практического и исследовательского интереса).

Из уравнений (4.1) и (4.3) можно получить асимптотики при больших и малых α . В обоих случаях

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} (K_j) = 1,$$

что достаточно очевидно, и эта тенденция видна на рис.4.16. При стремлении α к нулю в SLR

$$K_j = (\alpha + 1) / (2\alpha) \approx 1 / (2\alpha).$$

При стремлении α к нулю в DLR (при дополнительном условии $\alpha W \ll 1$) имеем:

$$K_j = \alpha \frac{\sqrt{1+4 \cdot W^2} - 1}{\sqrt{1+4\alpha^2 W^2} - 1} \approx \alpha \frac{2W-1}{1+2\alpha^2 W^2 - 1} \approx \frac{1}{\alpha W}.$$

Как можно видеть из рис. 4.16, эти приближения работают очень хорошо. Коэффициент уменьшения проницаемости обратно пропорционален доле открытой поверхности в обоих режимах.

ГЛАВА 5

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ В ОБЪЕМЕ МАТЕРИАЛА

5.1. Проницаемость в поле дефектов

Практически любой металл имеет в своем объеме разнообразные дефекты кристаллической структуры, которые могут оказывать влияние на перенос водорода через перегородки. Дефекты могут служить центрами захвата атомов. Такими дефектами могут быть вакансии, их комплексы, дислокации и дислокационные петли, границы зерен и фазовых выделений. Если дефектами являются поры, то водород в порах может накапливаться также в виде газа.

Традиционный подход к описанию влияния дефектов на проницаемость заключается в том, что дефекты рассматриваются как центры захвата диффундирующих атомов, что приводит к накоплению водорода в них и замедлению его проникновения через перегородку.

Дефекты как центры захвата атомов. Захват водорода дефектами возможен, если потенциальная энергия атома водорода вблизи дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Исходя из такой идеологии, на рис. 5.1 показана схематично потенциальная диаграмма атома водорода в металле, содержащем дефект.

Переход атомов водорода между нормальными положениями в металле характеризуется энергией активации для диффузии E_d . Разница между энергией атома в нормальном положении и в дефекте E_b называется *энергией связи атома водорода в дефекте*. Переход из одного равновесного положения в другое в металле сопряжен с необходимостью преодоления некоего потенциального барьера. Величина барьера для перехода из нормального положения в решетке в дефект неизвестна. Наиболее часто полагают, что этот барьер равен энергии активации для диффузии, как показан на рис.5.1. Барьер для выхода из дефекта, называемый энергией освобождения из дефекта, равен сумме энергии связи в дефекте и энергии активации для диффузии $E_t = E_b + E_d$.

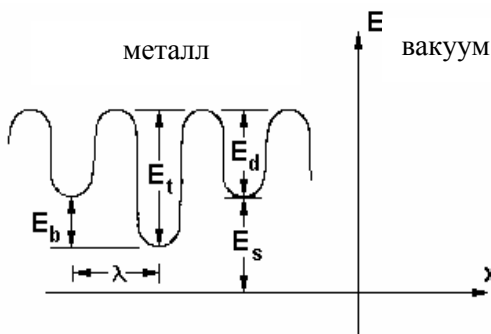


Рис. 5.1. Схема энергетических уровней водорода в эндотермическом металле: E_s – теплота растворения, E_d – энергия активации для диффузии, E_b – энергия связи водорода с ловушкой, $E_t = E_b + E_d$ – энергия освобождения из ловушки

Взаимодействие дефектов с атомами водорода в решетке заключается в том, что атомы водорода могут захватываться в дефекты из междоузлий и могут освобождаться из дефектов в междоузлия. Поэтому при рассмотрении баланса между нормальным состоянием в решетке и состоянием в дефектах нужно рассмотреть два потока: захват в дефекты и освобождение из дефектов. Первый поток тем выше, чем выше концентрация пустых дефектов, концентрация атомов в свободном состоянии (в междоузлиях) и чем выше диффузионная подвижность водорода, которая собственно и приводит к захвату в дефект. Второй поток тем выше, чем выше концентрация захваченных (связанных) атомов водорода и чем меньше энергия связи в дефекте.

Концентрация водорода в дефектах. В литературе можно встретить две эквивалентные записи для описания изменения концентрации захваченного водорода во времени.

Одна из них:

$$\frac{dc_i}{dt} = 4\pi RD((n_i - c_i) \cdot c - c_i n_q), \quad (5.1)$$

где c – концентрация свободного водорода в междоузлиях, c_t – концентрация связанного водорода в ловушках; $n_t = z \cdot n_a$ – концентрация ловушек в металле; z – доля ловушек по отношению к концентрации атомов металла n_a ; R – радиус захвата водорода в ловушку;

$$n_q = \mu \cdot n_a \cdot \exp(-E_b / kT).$$

Параметр μ (который слабо зависит от температуры) в случае достижения термодинамического равновесия между захваченным в ловушки и растворенным водородом считается константой порядка единицы. Формально параметр μ есть отношение заниженной функции распределения частиц по энергиям колебаний в междоузлиях и ловушках. Заниженная функция распределения рассчитывается в приближении, что минимальная энергия колебаний равна нулю.

Уравнение (5.1) можно переписать также в виде:

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R \left[(n_t - c_t) \cdot c \cdot D_0 e^{-E_d / kT} - c_t \cdot \mu n_a D_0 e^{-E_t / kT} \right], \quad (5.2)$$

где $E_t = E_b + E_d$ – энергия освобождения из ловушки.

Первое слагаемое описывает захват в ловушки растворенного в металле водорода, а второе слагаемое описывает выход водорода из ловушек. Предполагается, что энергия активации для захвата атома водорода в ловушку равна энергии активации диффузии, т.е. нет дополнительного барьера для входа атома в ловушку, поэтому множитель $\exp(-E_d / kT)$ описывает вероятность попадания в ловушку. Вероятность выхода из ловушки пропорциональна $\exp(-E_t / kT)$.

Второй вид уравнения для концентрации захваченного водорода:

$$\frac{dc_t}{dt} = \frac{\alpha_d}{n_a} (n_t - c_t) \cdot c - \alpha_r \cdot c_t, \quad (5.3)$$

где коэффициент $\alpha_d = D/\lambda^2$ – частота диффузионных скачков, обратно пропорциональная характерному времени t_d диффузии на межатомное расстояние λ ($\alpha_d = 1/t_d$); $\alpha_r = v_0 \cdot \exp(-E_t/kT)$ – частота выхода атомов водорода из ловушки, обратно пропорциональная характерному времени t_r выхода из ловушки ($\alpha_r = 1/t_r$); v_0 – частота колебаний решетки (дебаевская частота). Обычно принимают $v_0 = 10^{13} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\lambda = (2 - 5) \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Уравнения (5.1) и (5.3) эквивалентны. Это легко видеть, если обозначить

$$R = \frac{1}{4\pi\lambda^2 n_a}, \quad \mu = \frac{v_0 \lambda^2}{D_0}.$$

Если характерное время заполнения ловушек водородом, равное характерному времени скачка на одно межузельное расстояние t_d , и характерное время выхода атомов водорода из ловушек t_r много меньше характерного диффузионного времени $t_{dif} = L^2/D$, $t_r \ll t_{dif}$, $t_d \ll t_{dif}$, то можно считать, что в любой момент времени существует локальное равновесие между захваченным и свободным водородом. Равновесие между захваченным в ловушку и растворенным в металле водородом означает, что потоки атомов водорода в дефекты и из дефектов равны: $(n_t - c_t) \cdot c = c_t n_q$, а равновесное значение концентрации захваченных в ловушки ато-

мов водорода определяется в каждой точке пространства соотношением:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q + c}. \quad (5.4)$$

Если энергия связи водорода с ловушкой велика, то скорость освобождения атомов водорода из ловушек много меньше скорости заполнения. В этом случае $n_q \ll c$ и соотношение (5.4) даст равенство $c_t = n_t$, т.е. все ловушки будут заполнены. При малых энергиях связи водорода в ловушках $n_q \gg c$, поэтому концентрация захваченного в ловушки водорода пропорциональна концентрации свободного водорода:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q}. \quad (5.5)$$

Эффективный коэффициент диффузии. Уравнение диффузии в поле дефектов обычно записывается в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_t}{\partial t}, \quad (5.6)$$

где c – концентрация растворенного водорода; c_t – концентрация захваченного в ловушки водорода; $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ – коэффициент диффузии. Если считать, что дефекты равномерно распределены по всей толщине материала и в каждой точке пространства существует локальное равновесие между свободным и связанным водородом, то, используя соотношение (5.5), можно переписать уравнение (5.6) в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{n_t}{n_q} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (5.7)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии в поле ловушек, равный

$$D_{eff} = D \left(1 + \frac{n_t}{n_q} \right)^{-1} = D \left[1 + \frac{n_t}{n_a} \frac{1}{\mu} \exp \left(\frac{E_b}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (5.8)$$

Таким образом, уравнение диффузии в поле дефектов (5.6) переписано в виде обычного уравнения диффузии (5.7), в котором вместо нормального коэффициента диффузии свободного водорода по междоузлиям стоит эффективный коэффициент диффузии (5.8), который меньше обычного коэффициента D за счет захвата водорода в ловушки в процессе переноса атомов от входной к выходной стороне перегородки.

Здесь важно отметить, что уравнение (5.6) описывает профиль концентрации диффундирующего водорода. Что же касается описания проникающего потока, то об этом пойдет речь далее. Отметим также, что уравнение (5.7) и выражение (5.8) были получены с использованием соотношения (5.5), которое в свою очередь справедливо, только если концентрация в растворе и, как следует из (5.4), концентрация в ловушках малы.

Такое описание транспорта водорода в поле дефектов с использованием D_{eff} можно назвать моделью эффективного коэффициента диффузии. Оно было предложено давно Мак Набом и Фостером и сейчас широко используется для случаев, когда роль дефектов, являющихся ловушками для водорода, существенна. Выражение

(5.8) для эффективного коэффициента диффузии идентично выражению, полученному ими.

Для общности рассмотрения задачи проникновения полезно все уравнения переписать в безразмерном виде и ввести безразмерный эффективный коэффициент диффузии. Для этого перейдем к безразмерным величинам: $\xi = x/L$ – безразмерное расстояние, $\tau = tD/L^2$ – безразмерное время, $U = c/n_a$ – безразмерная концентрация растворенного в металле водорода, $Y = c_t/n_a$ – безразмерная концентрация водорода, захваченного в ловушки. Уравнение диффузии (5.6) тогда переписывается в безразмерном виде:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - \frac{\partial Y}{\partial \tau}. \quad (5.9)$$

Введем параметр удержания, характеризующий влияние энергии связи водорода с ловушкой E_b и температуры материала T на удержание захваченных в ловушки атомов водорода:

$$B = \frac{1}{\mu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right). \quad (5.10)$$

Удержание усиливается, а параметр удержания B экспоненциально растет, если повышается энергия связи или снижается температура. Параметр B также растет с уменьшением параметра μ , который можно рассматривать как количество возможных положений вокруг одного дефекта, в которые может перейти освободившийся из ловушки атом водорода. Уравнение (5.1) для концентрации захваченного водорода, записанное в безразмерных величинах, имеет вид:

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = 4\pi r \Lambda^2 [(Z - Y)U - YB^{-1}], \quad (5.11)$$

где $\rho = R/\lambda$ – эффективный радиус захвата водорода в ловушку, $\Lambda = L/\lambda$ – толщина мембраны, выраженная в межатомных расстояниях, $n_a = 1/\lambda^3$.

Используя параметр удержания, эффективный коэффициент диффузии (5.8) можно переписать в виде

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + ZB}, \quad (5.12)$$

где $Z = n_t/n_a$ – относительная концентрация дефектов. Можно объединить параметры B и Z , введя безразмерный эффективный коэффициент диффузии

$$\Omega = \frac{D_{eff}}{D} = \frac{1}{1 + ZB}, \quad (5.13)$$

тогда уравнение диффузии (5.7) примет вид:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \Omega \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}. \quad (5.14)$$

Таким образом, систему безразмерных уравнений (5.9) и (5.11), описывающих диффузию в поле дефектов, можно заменить одним безразмерным уравнением диффузии (5.14) без дефектов, но с безразмерным эффективным коэффициентом диффузии Ω . Значение $\Omega = 1$ соответствует диффузии с обычным коэффициентом диффузии в мембране без дефектов, и его решение совпадает с решением уравнений (5.10) и (5.11) при $Z = 0$.

Соотношение (5.4) между концентрацией водорода в дефектах и растворе в условиях квазиравновесия можно переписать в безразмерном виде следующим образом:

$$Y = \frac{ZUB}{1 + UB}. \quad (5.15)$$

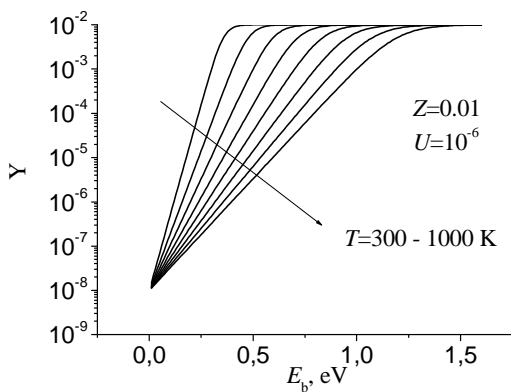


Рис. 5.2. Зависимость концентрации захваченного в ловушки водорода от энергии связи водорода с ловушкой при различных температурах

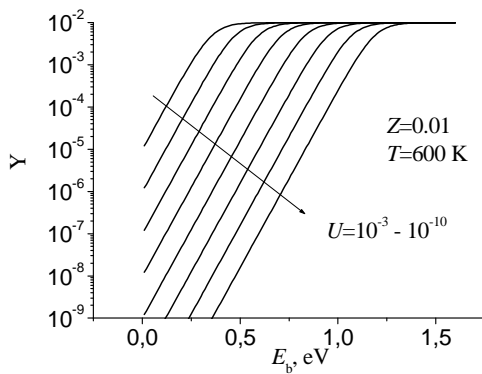


Рис. 5.3. Зависимость концентрации захваченного в ловушки водорода от энергии связи водорода с ловушкой при различных концентрациях растворенного водорода

Из соотношения (5.15) видно, что $Y \rightarrow Z$, если $UB \rightarrow \infty$, т.е. ловушки насыщаются с ростом параметра удержания и концентрации растворенного водорода. Если $UB \rightarrow 0$, то $Y \rightarrow UB$, т.е. концентрация захваченных атомов пропорциональна концентрации растворенных атомов.

При выводе уравнения диффузии (5.7) с эффективным коэффициентом диффузии (5.8) было предположено, что $n_q/c \gg 1$. Это соответствует условию $UB \ll 1$, которое выполняется, если энергия связи с ловушкой невелика, температура высока, а концентрация растворенного водорода мала. Условие $UB \ll 1$ означает также, что $Y \ll Z$. Таким образом, модель эффективного коэффициента диффузии и приведенное выражение для D_{eff} могут использоваться только в случае малого заполнения ловушек. В противном случае, в частности при высокой степени заполнения ловушек, использовать этот подход и выражение для D_{eff} нельзя.

На рис. 5.2 и 5.3 показаны примеры зависимостей концентрации захваченных атомов от энергии связи с ловушкой для различных температур и различных концентраций растворенного водорода для заданной концентрации дефектов. Из графиков видно, что при увеличении E_b концентрация захваченного водорода выходит на насыщение. В насыщении практически все дефекты заполнены ($Y = Z$) и концентрация связанного водорода не зависит ни от температуры, ни от концентрации растворенного водорода.

На рис. 5.4 показаны зависимости заполненности ловушек (Y/Z) и соотношение между количеством захваченного и растворенного водорода (Y/ZUB) от произведения параметра удержания на безразмерную концентрацию растворенного водорода (UB). Из графиков видно, что заполненность ловушек низкая при $UB < 0,1$. Также видно, что только при $UB < 0,1$ выполняется пропорциональность между количеством захваченного и растворенного водорода. Таким образом, приближение эффективного коэффициента диффузии применимо если выполняется одно из двух эквивалентных условий:

$$Y/Z < 0,1 \quad (5.16)$$

либо

$$UB < 0,1. \quad (5.17)$$

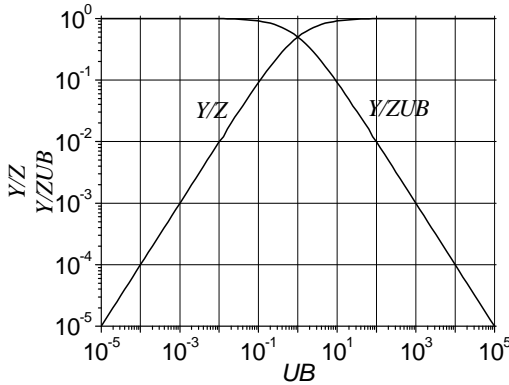


Рис. 5.4. Зависимости заполненности ловушек (Y/Z) и соотношения между количеством захваченного и растворенного водорода (Y/ZUB) от произведения параметра удержания на безразмерную концентрацию растворенного водорода (UB)

Эффективный коэффициент диффузии зависит от энергии связи с дефектами и от энергии активации для диффузии по междоузлиям. Эти две величины могут быть получены из экспериментов по проницаемости. Для этого эксперименты проводят при различных температурах, определяют эффективный коэффициент диффузии по времени задержки проницаемости и строят зависимость $\ln D_{eff} (1/T)$. Если эта зависимость состоит из двух прямолинейных участков, то это связывают с влиянием дефектов. При высоких температурах влияние дефектов незначительно, и это позволяет определить энергию активации диффузии E_d по наклону прямой. В области низких температур наклон становится больше, и считается, что в этом случае он определяется энергией активации освобождения из ловушек $E_t = E_b + E_d$. Следует обратить внимание на то, что здесь возможна ошибка, связанная с тем, что при низких температурах дефекты могут оказаться в состоянии, близком к на-

сыщению водородом, как следует из предыдущего рассмотрения. В этом случае условие (5.16) применимости приближения D_{eff} может не выполняться, а значение E_i , вычисленное по наклону $\ln D_{eff} (1/T)$, будет заниженным.

Влияние дефектов в диффузионно-лимитированном режиме проникновения. В гл.2 уже отмечалось, что эксперименты по определению коэффициентов диффузии и растворимости дают корректные результаты, только если мембрана находится в режиме DLR. Поэтому представляет интерес анализ влияния дефектов на профили концентрации и проникающие потоки в DLR.

На рис. 5.5 приведены профили концентрации растворенного водорода, рассчитанные для трех случаев: транспорт водорода в отсутствие дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); транспорт с обычным коэффициентом диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03 \quad B = 22,2$ например, для $E_b = 0,2$ эВ, $T = 750$ К) и транспорт с эффективным коэффициентом диффузии, имитирующим влияние дефектов ($Z = 0, \Omega = 0,6$). Диффузия без дефектов рассчитывалась по уравнению (5.14) при $\Omega = 1$, а диффузия в поле дефектов с нормальным коэффициентом диффузии – согласно уравнениям (5.9) и (5.11). Диффузия с использованием D_{eff} , имитирующего влияние дефектов, рассчитывалась согласно уравнению (5.14) при $\Omega = 0,6$, которое было найдено из соотношения (5.13) для $Z = 0,03$ и $B = 22,2$. Транспортные параметры в расчетах без дефектов и в расчетах с эффективным коэффициентом диффузии отличались из-за различия D и D_{eff} . В последнем случае транспортный параметр был равен

$$W_{eff} = LKS \sqrt{p} / D_{eff} = 16666.$$

Кривые на рис.5.5 приведены для трех характерных времен проникновения: время $\tau = 0,02$ много меньше характерного времени задержки, и проникающий поток пренебрежимо мал; время $\tau = 0,1$ порядка времени задержки, и проникающий поток становится заметным; ко времени $\tau = 1$ проникающий поток выходит на стационар.

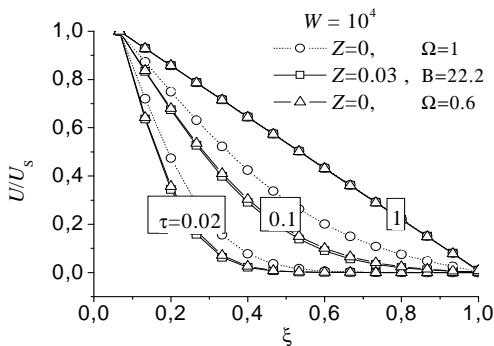


Рис. 5.5. Профили концентрации растворенного водорода в моменты времени $\tau = 0,02; 0,1$ и 1 , рассчитанные в DLR режиме ($W = 10^4$) для трех случаев:
 \circ – нормальная диффузия без дефектов; \square – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов;
 Δ – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

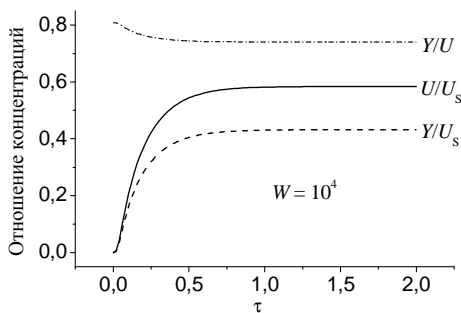


Рис. 5.6. Концентрации растворенного водорода, водорода, захваченного в ловушки, и отношение захваченного к растворенному в центре мембраны в зависимости от времени. Расчет выполнен для нормальной диффузии в поле дефектов с $Z = 0,03$ и $B = 22,2$

На рис. 5.6 приведены временные зависимости концентраций растворенного и захваченного водорода в центре мембраны. На обоих рисунках концентрации нормированы на $U_s = c_s / n_a$, где $c_s = Sp^{1/2}$ – концентрация Сиверта.

Оба рисунка иллюстрируют ситуацию, типичную для диффузионно-лимитированного режима проникновения.

Анализ профилей концентрации на рис. 5.5 показывает, что дефекты приводят к уменьшению концентрации растворенного водорода, но происходит это только в переходной стадии проникновения ($\tau \ll 1$). Стационарный профиль растворенного водорода в присутствии дефектов такой же, как и без дефектов.

Важным фактом является то, что расчетные профили, полученные решением уравнения диффузии в поле дефектов и решением обычного уравнения с эффективным коэффициентом диффузии D_{eff} , практически совпадают, т.е. использование модели эффективного коэффициента диффузии дает хорошее описание профилей растворенного водорода.

Из рис. 5.6 также видно, что соотношение $Y/U = c_t/c$ незначительно уменьшается в начальные времена и выходит на константу в стационаре. Эта пропорциональность концентраций растворенного и связанного водорода лежала в основе модели Мак - Наба и Фостера и дала возможность использовать представление об эффективном коэффициенте диффузии. Профили захваченного в ловушки водорода пропорциональны профилям растворенного водорода в соответствии с соотношением (5.5).

Для анализа применимости модели эффективного коэффициента диффузии при описании проникающего потока введем безразмерный поток проницаемости, равный отношению потока проницаемости $j = Kc_2^2$ (c_2 – концентрация растворенного водорода на выходной стороне мембраны) к стационарному потоку в DLR режиме $j_{d,max} = Dc_s/L$:

$$J = \frac{j}{j_{d,max}} = W \left(\frac{U_2}{U_s} \right)^2, \quad (5.18)$$

где $U_s = c_s / n_a$, $U_2 = c_2 / n_a$.

На рис. 5.7 символами показаны зависимости потока проницаемости от времени, рассчитанные для DLR по описанным выше трем схемам расчета:

1) J_{norm} – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов ($\Omega = 1, Z = 0$);

2) J_{def} – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03$ и $B = 22,2$), рассчитанная по уравнениям (5.9) и (5.11);

3) $J_{eff dif}$ – транспорт с использованием модели эффективного коэффициента диффузии ($\Omega = 0,6$ и $Z = 0$) с использованием D_{eff} , рассчитанного по уравнению (5.14).

На том же рисунке линиями показаны потоки $J_{anal dif}$, рассчитанные для двух значений безразмерного коэффициента диффузии ($\Omega = 1$ и $\Omega = 0,6$) по аналитической формуле для диффузионно - лимитированного режима:

$$J(t) = DSL^{-1} p^{1/2} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-D \pi^2 m^2 L^{-2} t) \right]. \quad (5.19)$$

Сравнение численного расчета и расчета по аналитической формуле, проведенное для случая нормальной диффузии без дефектов (кривые 1 и 4) показывает, что они совпадают. Также совпадают численные и аналитические расчеты для диффузии с эффективным коэффициентом диффузии (кривые 3 и 5).

Сравнение расчетов диффузии в поле дефектов (кривая 2) с расчетами проникновения без дефектов (кривая 1) показывает, что присутствие дефектов приводит к уменьшению проникающего потока на начальной стадии проникновения и увеличению времени задержки проницаемости.

Время задержки обратно пропорционально коэффициенту диффузии. Поэтому при использовании эффективного коэффициента диффузии время задержки больше. Времена задержки с дефектами и без них связаны соотношением:

$$\tau_{eff} = \tau_0 (1 + ZB). \quad (5.20)$$

Численные расчеты подтверждают это соотношение.

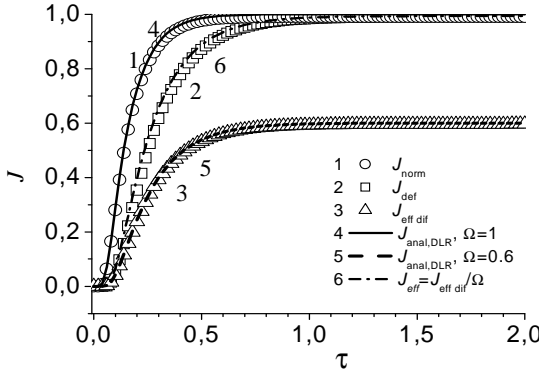


Рис. 5.7. Зависимости потока проницаемости от времени, рассчитанные численно для DLR режима ($W = 10^4$) для трех случаев: 1) \circ – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$, кривая 1); 2) \square – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$, кривая 2); 3) \triangle – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$, кривая 3). Для сравнения показаны расчеты по аналитической формуле (5.20) для DLR $J_{anal, DLR}$; кривая 4 – с обычным коэффициентом диффузии ($\Omega = 1$) и кривая 5 – с эффективным коэффициентом диффузии ($\Omega = 0,6$), рассчитанным по аналитической формуле. Показана также кривая 6, полученная нормировкой потока проницаемости для диффузии с эффективным коэффициентом диффузии $J_{eff dif}$ ($Z = 0, \Omega = 0,6$) на величину Ω

Как уже отмечалось, модель эффективного коэффициента диффузии применима, когда $UB \ll 1$. В этом случае $Y = ZUB$, как следует из (5.15). Поскольку это соотношение применимо в любой точке, то (5.20) можно записать как

$$\tau_{eff} = \tau_0 \left(1 + \frac{I_t}{I_s} \right) = k_0 (I_s + I_t), \quad (5.21)$$

где I_t и I_s – интегральное по глубине количество частиц в дефектах и растворе, а $k_0 = \tau_0 / I_s$ – величина, которая не зависит от присутствия дефектов.

Формула (5.21) свидетельствует, что время задержки прямо пропорционально количеству частиц, которые накапливаются в образце в растворе и дефектах. Таким образом, задержка проницаемости при наличии дефектов связана с необходимостью заполнения дефектов по мере диффузии вглубь образца.

Существенной особенностью проницаемости в поле дефектов является то, что после выхода на стационар поток проницаемости через мембрану с дефектами (кривая 2) оказывается точно таким же, как и без дефектов (кривая 1). Это вполне объяснимо. Дефекты могут повлиять на поток проницаемости, только если они уменьшают количество атомов растворенного водорода за счет их захвата. Это происходит на начальных стадиях проникновения. В стационаре скорости заполнения ловушек и освобождения из ловушек равны. Дефекты не влияют на концентрацию свободно диффундирующего водорода и поэтому не влияют на количество водорода, проникающего через мембрану. Поток в стационаре определяется градиентом концентрации свободного водорода и значением нормального коэффициента диффузии. Как мы видели на рис.5.5, стационарные профили в задаче с дефектами и в задаче без дефектов совпадают. Следовательно, должны совпадать и стационарные потоки, что и видно при сравнении кривых 1 и 2 на рис.5.7.

Существенно, что поток проницаемости, вычисленный с использованием представления об эффективном коэффициенте диффузии (кривая 3) меньше, чем поток, вычисленный прямым решением уравнения диффузии в поле дефектов (кривая 2). Это также легко объяснимо. Стационарный поток равен произведению градиента концентрации растворенного водорода на коэффициент диффузии. Градиент концентрации, как видно из рис. 5.5, одинаков в обоих случаях, а эффективный коэффициент диффузии меньше, чем обычный коэффициент диффузии.

Таким образом, можно сделать вывод, что представление об эффективном коэффициенте диффузии дает правильное описание

профиля концентрации, но дает неверное описание проникающего потока.

Эффективный коэффициент диффузии введен таким образом, что он верно описывает развитие профиля концентрации во времени. Поэтому он должен правильно описывать форму кривой зависимости проникающего потока от времени. Отличие кривых проницаемости, рассчитываемых по уравнению диффузии с учетом дефектов (J_{def} , кривая 2) и по уравнению эффективной диффузии ($J_{eff\ dif}$, кривая 1) заключается в величине стационарного потока, что связано с отличиями в величине нормального и эффективного коэффициента диффузии. Если отнормировать эти два потока, умножив значение потока, рассчитанное по модели эффективной диффузии, на отношение D к D_{eff} , то обе кривые должны совпасть. Это показано на рис.5.7. Полученный таким образом нормированный поток, обозначенный как J_{eff} и показанный на рис. 5.7 кривой 6, отлично согласуется с зависимостью потока J_{def} , рассчитанного по модели диффузии в поле дефектов (кривая 2).

Таким образом, несмотря на то, что модель эффективной диффузии дает неверные абсолютные значения проникающего потока, она позволяет хорошо описать форму временной зависимости потока проницаемости и дает правильные значения времени задержки проницаемости.

Стационарный проникающий поток в диффузионно-лимитированном режиме, рассчитываемый по формуле (5.19), пропорционален коэффициенту диффузии и растворимости. Нормировка, сделанная выше (кривая 6 на рис. 5.7), может быть рассмотрена как введение некой завышенной эффективной растворимости. Поэтому кривая 6 на рис. 5.7, которая отлично совпадает с расчетом диффузии в поле дефектов, чисто формально может быть рассмотрена как кривая проникновения в диффузионном режиме с неким эффективным коэффициентом диффузии и некой эффективной растворимостью (равной $S_{eff} = SD/D_{eff}$). Эффективный коэффициент диффузии меньше нормального коэффициента диффузии, а эффективная растворимость больше нормальной растворимости. Можно назвать такой подход моделью эффективной диффузии и эффективной растворимости.

Нужно, однако, иметь в виду, что введение завышенной эффективной растворимости приведет к увеличению концентрации водорода в мембране. В результате получится, что модель эффективной диффузии и эффективной растворимости отлично описывает временную зависимость проникающего потока, но неверно описывает профиль концентрации растворенного водорода.

Следует отметить, что изложенные противоречия при описании кривых проницаемости могут привести к ошибкам при анализе экспериментальных данных. В частности, если эффективный коэффициент диффузии, определенный по времени задержки, меньше, чем истинный коэффициент диффузии, то его использование для вычисления растворимости по величине стационарного потока, который не зависит от наличия дефектов, приведет к завышенному значению растворимости по сравнению с истиной. Именно это наблюдается при анализе экспериментов. Если аррениусовская зависимость коэффициента диффузии имеет излом, то и аррениусовская зависимость растворимости тоже имеет излом, но в обратную сторону.

Промежуточные режимы проницаемости. Как было только что показано, модель эффективной диффузии вполне правомерна для описания профиля концентрации водорода в DLR режиме ($W \gg 1$), когда влияние поверхности мембраны на ее проницаемость пренебрежимо мало, а градиент концентрации растворенного в металле водорода велик. Возникает вопрос: возможно ли использование D_{eff} в других режимах?

На рис. 5.8 и рис. 5.9 показаны профили концентрации и проникающие потоки в случае небольшого отклонения от чисто диффузионного режима ($W = 540$). Видно, что небольшое отклонение от DLR несильно изменяет ситуацию, показанную для чисто диффузионного режима ($W = 10000$) на рис. 5.5 и 5.7, и все заключения, сделанные для DLR, остаются в силе. Тем не менее, можно отметить некоторые особенности, наблюдаемые при небольшом смещении режима от чистого DLR.

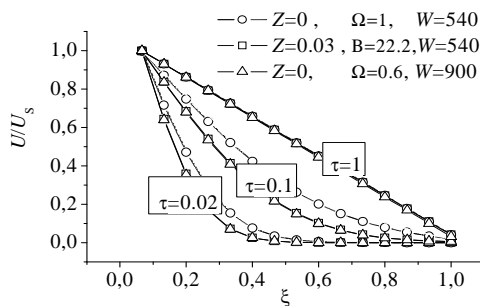


Рис. 5.8. Профили концентрации растворенного водорода в различные моменты времени, рассчитанные в режиме, близком к DLR для трех случаев:
 ○ – нормальная диффузия без дефектов; □ – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов; Δ – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

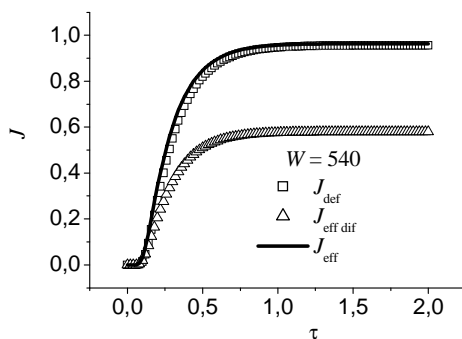


Рис. 5.9. Сравнение потоков проницаемости для режима, близкого к DLR ($W=540$):
 □ – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03$ $B = 22,2$); Δ – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0$ $\Omega = 0,6$). Сплошная линия – J_{eff} модель эффективной диффузии и эффективной растворимости (получено нормировкой $J_{eff,dif}$ на величину стационарного потока кривой J_{def})

Во-первых, видно, что относительная концентрация водорода на выходной поверхности мембраны (см. рис. 5.8) заметно отличается от нуля, хотя и близка к нему. Это является прямым следствием смещения режима в сторону SLR. Во-вторых, относительная концентрация водорода на выходной поверхности мембраны несколь-

ко меньше в случае наличия дефектов, чем без дефектов. Уменьшение концентрации на выходной поверхности можно формально рассматривать как сдвиг режима в сторону DLR режима. Действительно, при наличии дефектов эффективный коэффициент диффузии меньше, чем истинный, а транспортный параметр, соответственно, больше ($W_{eff} / W = D / D_{eff} > 1$). Это и можно формально оценивать как сдвиг в сторону DLR. На самом деле, как следует из рис.5.9, проникающий поток при $\tau = 1$ еще не достигает стационарного уровня. Это и объясняет, почему при $\tau = 1$ концентрация в задаче с дефектами чуть меньше концентрации в задаче без дефектов. При больших временах эти концентрации становятся равными.

Промежуточный режим проницаемости, который характеризуется значениями транспортного параметра $W \propto 10^{0 \pm 1}$, оказывается сложным для интерпретации экспериментальных результатов. В этом режиме проникновение зависит и от дефектов, и от свойств поверхности. Оба фактора увеличивают время задержки. Однако их влияние на величину проникающего потока различно. Замедление поверхностных процессов приводит к уменьшению стационарного проникающего потока, тогда как дефекты не влияют на его величину.

На рис. 5.10 и 5.11 приведены профили концентрации и проникающие потоки в промежуточном между DLR и SLR режиме, когда $W = 1$. В этом режиме влияние поверхности на проницаемость весьма велико: концентрация на входной поверхности (см. рис.5.10) меньше сивертсовской, а концентрация на выходе лишь немного меньше концентрации на входе. В отличие от чисто диффузионного режима, стационарные профили концентрации растворенного водорода, рассчитанные в задаче с нормальной диффузией в поле дефектов и по модели эффективной диффузии, несколько отличаются. Кроме этого на рис 5.11 видно, что графики потоков в этих двух расчетах (квадраты и треугольники) пересекаются. Это означает, что кривые проницаемости в модели эффективной диффузии с коэффициентами диффузии, рассчитанными по теоретической формуле, невозможно подогнать под кривую проницаемости, численно рассчитанную в модели нормальной диффузии в поле

дефектов, как это удавалось сделать для чистого диффузионного режима на рис.5.7 путем введения эффективной растворимости.

Стационарные потоки при нормальной диффузии без дефектов (кружки) и диффузии в поле дефектов (квадраты) на рис.5.11 совпадают. Это неудивительно, поскольку при выходе на стационар дефекты насыщаются и не влияют на транспорт растворенного водорода.

Таким образом, в промежуточном режиме ($W = 1$) модель эффективного коэффициента диффузии при использовании теоретического выражения для эффективного коэффициента диффузии и использовании граничных условий, соответствующих $W = 1$, дает неверное описание профиля концентрации, абсолютных значений проникающего потока и формы временной зависимости проникающего потока (и, как следствие, неверные значения времен задержки и выхода на стационар).

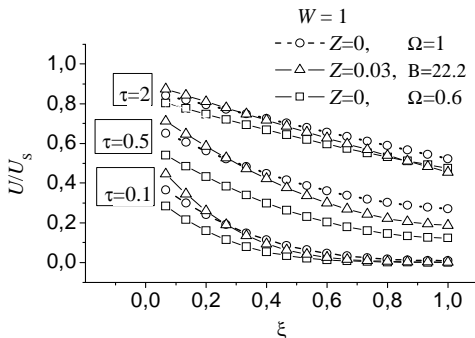


Рис. 5.10. Профили концентрации растворенного водорода в моменты времени $\tau = 0, 1, 0,5$ и 2 , рассчитанные в промежуточном режиме ($W = 1$) для трех случаев:
 \circ – нормальная диффузия без дефектов; \square – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов; Δ – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

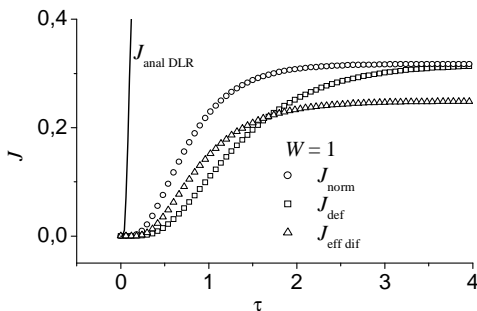


Рис. 5.11. Сравнение потоков проницаемости для промежуточного режима ($W = 1$): \circ – нормальная диффузия без дефектов \square – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03$ $B = 22,2$); \triangle – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$)

Ранее было показано, что в диффузионном режиме кривую проницаемости через перегородку с дефектами можно описать как проницаемость через перегородку без дефектов введением классического эффективного коэффициента диффузии по Мак Наббу и эффективной растворимости. Также было показано, что в промежуточном режиме этого сделать не удастся. Тем не менее, возникает вопрос: а можно ли подобрать такие значения эффективного коэффициента диффузии (отличающегося от значений Мак Набба) и эффективной растворимости, чтобы численные расчеты совпали с расчетами по классической формуле для DLR? Это важно в связи с анализом экспериментальных данных. Проблема заключается в том, что априори неизвестно, в каком режиме проводятся эксперименты. Часто предполагается, что это диффузионный режим, и поэтому возникает желание описать кривую проникновения классической формулой. Отсюда возникает вопрос о том, можно ли считать, что эксперимент проведен в диффузионном режиме, если кривую проницаемости удалось описать классической формулой для DLR.

Сравнение, приведенное на рис.5.12, показывает, что, действительно, временная зависимость проникающего потока в промежуточном режиме при наличии дефектов может быть формально

очень хорошо описана простым уравнением диффузии при введении подгоночных значений эффективного коэффициента диффузии (отличных от значений Мак Набба) и подгоночной эффективной растворимости.

Символами на рис.5.12 показаны численные расчеты нормальной диффузии без дефектов (кружки), нормальной диффузии в поле дефектов (квадраты) и эффективной диффузии без дефектов (треугольники). Линиями показаны расчеты в модели эффективной диффузии и эффективной растворимости с подгоночными значениями D_{eff} и S_{eff} . Видно, что при надлежащей подгонке можно получить отличное согласие между численными расчетами в промежуточном режиме проницаемости ($W = 1$) и аналитическими расчетами по формуле (5.19) во всех трех случаях.

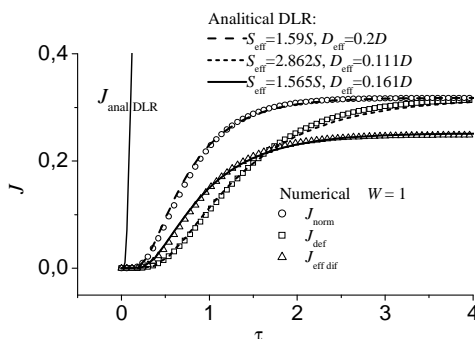


Рис. 5.12. Сравнение в промежуточном режиме ($W = 1$) численных расчетов (символы) с аналитическими зависимостями для DLR режима (линии), полученными при подборе эффективных значений коэффициента диффузии и растворимости. Численные расчеты выполнены для трех случаев: \circ – нормальная диффузия без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); \square – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03 \quad B = 22,2$); Δ – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$)

Значения эффективного коэффициента диффузии при такой подгонке оказываются заметно ниже значений Мак Набба, поскольку в промежуточном режиме не только дефекты, но и поверхность дает свой вклад в задержку проникновения. Значения эффективной растворимости оказываются больше нормальных значений, как и должно быть.

Таким образом, если эксперимент по проницаемости через перегородку с дефектами проведен в условиях промежуточного режима проницаемости, его, тем не менее, чисто формально можно очень хорошо описать как проникновение через перегородку без дефектов в диффузионно-лимитированном режиме, подобрав эффективные значения коэффициента диффузии и растворимости. При этом разделить влияние дефектов и поверхности и определить истинные значения коэффициента диффузии и растворимости невозможно.

SLR. Использование модели эффективной диффузии для описания влияния дефектов на транспорт водорода в SLR режиме имеет свои особенности. На рис. 5.13 и 5.14 представлены расчетные профили концентрации растворенного водорода и зависимости потока проницаемости от времени для транспортного параметра $W = 0,01$, который обеспечивает режим проникновения, лимитированный поверхностью. Из рисунков видно, что профили абсолютно плоские, время задержки очень большое, а величина потока проницаемости в стационаре очень маленькая. Эти особенности типичны для SLR.

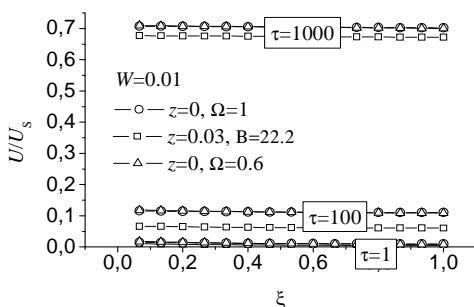


Рис.5.13. Профили концентрации растворенного водорода, рассчитанные для SLR режима ($W = 0,01$): \circ – нормальная диффузия без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); \square – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); \triangle – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$)

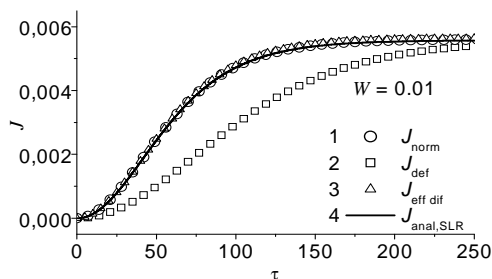


Рис.5.14. Зависимости потока проницаемости от времени, рассчитанные для SLR режима ($W = 0,01$): \circ – нормальная диффузия без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); \square – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); \triangle – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$). Также показана аналитическая зависимость для SLR режима (сплошная линия)

Отличительной особенностью расчета потоков в SLR является то, что расчет с обычным коэффициентом диффузии без дефектов и расчет по модели эффективного коэффициента диффузии дают абсолютно одинаковые временные зависимости концентрации и проникающего потока. Это неудивительно, поскольку в SLR профили и проникающие потоки не зависят от коэффициента диффузии и определяются константами, характеризующими процессы на поверхности.

Второй особенностью расчетов в SLR является то, что стационарное значение потока в модели эффективной диффузии совпадает со стационарным потоком, полученным в расчетах нормальной диффузии в поле дефектов. Напомним, что в диффузионном и промежуточном режимах модель эффективной диффузии с коэффициентами диффузии, определяемыми формулой (4.17), дает заниженные значения стационарных потоков.

Третья особенность расчетов в SLR состоит в том, что время задержки в модели эффективного коэффициента диффузии оказывается меньше, чем время задержки в задаче о диффузии в поле дефектов. В промежуточном режиме наблюдалась аналогичная особенность, а в диффузионном режиме времена задержки в модели эффективного коэффициента диффузии и в расчетах нормальной диффузии в поле дефектов совпадали. Уменьшение времени за-

держки в модели эффективного коэффициента диффузии в SLR (как и в промежуточном режиме) объясняется тем, что время задержки в SLR не зависит от коэффициента диффузии (будь то нормальный или эффективный коэффициент диффузии), а зависит в отсутствии дефектов только от свойств поверхности. При наличии дефектов они дают дополнительный вклад в задержку появления проникающего потока.

Четвертая особенность расчетов в SLR состоит в том, что невозможно подобрать такие значения эффективного коэффициента диффузии и эффективного коэффициента рекомбинации, которые позволили бы чисто формально хорошо описать проницаемость формулой для диффузионного режима. Таким образом, если экспериментальную кривую не удастся описать как чисто диффузионный процесс, то это значит, что проникновение лимитировано поверхностью. В промежуточном между SLR и DLR случае кривую проникновения можно формально описать как чисто диффузионный процесс, если подобрать подходящие значения коэффициента диффузии и растворимости.

Таким образом, использование модели эффективного коэффициента диффузии (как рассчитываемого по Мак Наббу, так и подгоночного значения) для режимов транспорта с малыми значениями W неприемлемо, несмотря на то, что условие $UB < 0,1$ применимости D_{eff} , как показывают расчеты, выполняется.

5.2. Влияние пор

Конструкционные материалы часто содержат поры, которые могут либо иметь технологическое происхождение, либо появляться в результате различного, например радиационного, воздействия на материал. Общий объем пор может достигать десятков процентов объема материала. Резонно предположить, что наличие пор может существенно повлиять на способность материала накапливать и пропускать водород.

Рассмотрим мембрану из пористого материала, контактирующую с молекулярным газом, который абсорбируется материалом мембраны и диффундирует вглубь нее. Достигая поверхности по-

ры, атом водорода может рекомбинировать с другим атомом водорода и десорбировать внутрь полости, где будет накапливаться в виде молекулярного газа. Молекулы газа в полости могут диссоциировать на ее поверхности и обратно раствориться в материале мембраны. Количество газа в полости будет определяться двумя потоками через ее поверхность: потоком десорбции из материала в полость и потоком абсорбции из полости в материал. Десорбционный поток из материала в полость равен $J_p^{des} = K_r n^2$, где K_r – коэффициент рекомбинации, n – объемная концентрация водорода на границе раздела между порой и материалом. Абсорбционный поток из полости в материал равен $J_p^{abs} = 2K_a p$, где K_a – коэффициент абсорбции, p – давление водорода в полости.

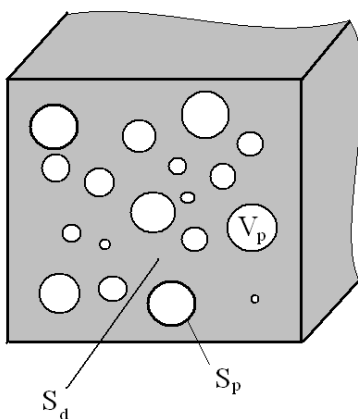


Рис.5.15. Поперечное сечение пористой мембраны

В рамках модели (рис. 5.15) введем следующие величины: V_p – средний объем поры, S_p – средняя площадь поверхности поры, n_p – концентрация пор в материале. Произведение концентрации пор и среднего объема пор определяет долю объема пор от общего объема мембраны, т.е. пористость материала: $\eta = n_p V_p$.

Если взять в перегородке элементарный слой толщиной dx , то уравнение баланса для количества атомов растворенного водорода с учетом захвата водорода в поры и освобождения водорода из объема пор в твердое тело можно представить в виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} S_d dx = D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_r - \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_l \right) S_d + (2K_a p - K_r n^2) S_p n_p S_m dx, \quad (5.22)$$

где S_m – общая площадь сечения мембраны, $S_d = S_m(1 - n_p V_p)$ – площадь сечения мембраны, через которую происходит диффузия растворенного водорода (общая площадь сечения мембраны минус площадь сечения пор), D – истинный коэффициент диффузии водорода в материале мембраны без пор. Произведение $n_p S_m dx$ во втором слагаемом правой части определяет количество пор в слое dx . Уравнение (5.22) можно представить в более привычном виде одномерного уравнения диффузии с учетом наличия пор в объеме материала:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + (2K_a p(x) - K_r n^2(x,t)) \frac{n_p S_p}{(1 - n_p V_p)}. \quad (5.23)$$

Уравнение для давления водорода в порах запишется:

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = \left(\frac{K_r n^2(x,t)}{2} - K_a p(x) \right) \frac{S_p}{V_p} kT. \quad (5.24)$$

В правой части уравнения (5.24) стоит разность потоков молекул водорода через поверхность поры.

Полезно иметь ввиду следующее обстоятельство. Если размеры пор достаточно малы (практически меньше 1 мкм), длина свободного пробега молекул водорода в поре может оказаться больше характерного размера пор. В этом случае газ в поре уже не будет идеальным (такие газы, в которых средняя длина свободного пробега

много больше характерных размеров сосуда, называются *ультра-разреженными*). Однако формула $p = nkT$ остается в силе и в этом случае. Следовательно, остается верным и (5.24).

Граничные условия на входной поверхности мембраны включают в себя абсорбционный и десорбционный потоки, а граничное условие на выходной стороне включает только десорбционный поток:

для $x = 0$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} dV = DS_d \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + (2K_a P - K_r n^2(x,t)) S_m, \quad (5.25)$$

для $x = L$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} dV = -DS_d \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} - K_r S_m n^2(x,t), \quad (5.26)$$

где dV – элементарный объем приграничного слоя мембраны, P – давление в камере на входной стороне мембраны. В начальный момент времени считаем, что содержание водорода в мембране (в объеме материала и в порах) равно нулю.

Уравнения (5.23) – (5.26) в чем-то похожи на уравнения, которые были записаны в предыдущем разделе для проницаемости в поле дефектов. Поэтому роль пор схожа с ролью дефектов, связывающих атомарный водород.

Проиллюстрируем особенности влияния пор на частном примере проницаемости через пористый вольфрам.

Возьмем для расчетов толщину и площадь мембраны $L = 1$ мм и $S_m = 1$ см², давление на входной стороне $P = 670,67$ Торр, давление на выходной стороне равно нулю. Возьмем для расчетов также следующие значения концентрации, среднего объема и средней поверхности пор: $n_p = 10^{12} - 10^{14}$ м⁻³, $V_p = 10^{-14} - 10^{-16}$ м³, $S_p = 10^{-7} -$

10^{-9} м^2 . Коэффициенты диффузии, рекомбинации и растворимости для вольфрама примем следующими:

$$\begin{aligned} S &= 3,039 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \exp(-1,04 \text{ эВ}/kT) \text{ м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1/2}, \\ K_r &= 6,0 \cdot 10^{-20} \exp(-0,41 \text{ эВ}/kT) \text{ м}^4/\text{с}, \\ D &= 4,1 \cdot 10^{-7} \exp(-0,39 \text{ эВ}/kT) \text{ м}^2/\text{с}. \end{aligned}$$

Концентрация вольфрама $n_a = 6.3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

На рис. 5.16 представлены семейства профилей концентрации водорода в материале и давления водорода в порах для описанной мембраны, построенные при различных временах. С течением времени накопление водорода в мембране выходит на постоянный уровень, при этом профиль концентрации становится линейным, что соответствует условию постоянства градиента концентрации в стационарном случае. Примерно такое же поведение профилей наблюдалось и при диффузии в поле дефектов, захватывающих атомарный водород.

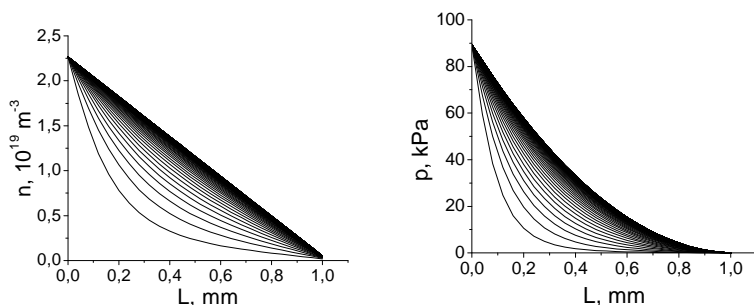


Рис. 5.16. История развития профилей концентрации водорода и давления в порах.
 $T = 1073 \text{ К}$, $\eta = 5\%$, $S_p = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$

Отличие от захвата в обычные дефекты состоит в том, что профиль давления (или, что тоже самое, концентрации водорода в порах) – нелинейный. Это связано с различием условий локального равновесия между порами и раствором по сравнению с условиями локального равновесия между точечными дефектами и раствором.

В последнем случае концентрации в дефектах и растворе были пропорциональны. В случае с порами это не так. Действительно, равенство потоков из раствора в пору $J_p^{des} = K_r n^2$ и из поры в раствор $J_p^{abs} = 2K_a p$ приводит к следующему соотношению между давлением и концентрацией:

$$p = K_r n^2 / (2K_a). \quad (5.27)$$

Условие (5.27) можно переписать иначе, если использовать соотношение между коэффициентами абсорбции и рекомбинации:

$$p(x) = S^2 n^2(x). \quad (5.28)$$

Таким образом, давление в порах в любом месте мембраны связано соотношением Сивертса с концентрацией в растворе в этом месте. Это и есть локальное равновесие между газом в порах и атомами в растворе. Давление растет как квадрат концентрации, что хорошо видно на рис.5.16. Вблизи входной границы концентрация в растворе близка к сивертсовской, а давление в порах близко к давлению молекулярного газа на входной стороне мембраны.

Как и в случае с дефектами, захват в поры приводит к увеличению времени задержки проникающего потока, а стационарный проникающий поток одинаков как в отсутствии, так и при наличии пор.

Из рис. 5.16 видно, что концентрация на выходной стороне во много раз меньше концентрации на входной стороне, что типично для DLR режима. Для DLR изменение коэффициентов рекомбинации водорода на поверхности не приводит к изменению потока проникаемости через мембрану, пока сохраняется соотношение $W \gg 1$.

Особенностью проникаемости в DLR в присутствии пор является то, что время задержки проникаемости через мембрану не зависит от средней площади поверхности пор. В данном конкретном примере это подтверждается расчетами в интервале

$S_p = 10^{-6} - 10^{-9} \text{ м}^2$. Это объясняется тем, что площадь поверхности пор в процессах на границе поры играет качественно такую же роль, как и коэффициент абсорбции на ее поверхности, а в DLR процессы на поверхности происходят быстро и от них ничего не зависит. В этом случае задержка проницаемости определяется не поверхностью, а объемом пор. Чем больше объем пор, тем больше времени необходимо для их заполнения, тем больше время задержки проницаемости и время выхода ее на стационарное значение. На рис.5.17 показана зависимость времени задержки проницаемости от пористости, которая иллюстрирует вышесказанное.

Аналогичное влияние точечных дефектов обсуждалось в предыдущем разделе. Дефекты выступают как ловушки для диффундирующего водорода и изменение времени задержки проницаемости, связанное с ними, – это фактически время, необходимое для заполнения этих ловушек, независимо от того, что они собой представляют.

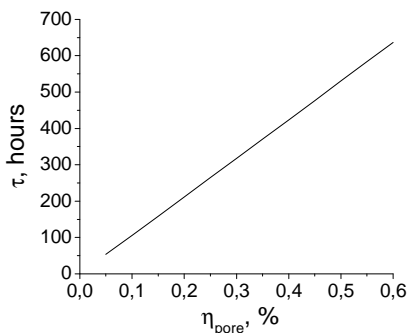


Рис. 5.17. Зависимость времени задержки проницаемости для мембраны из пористого вольфрама от объемной доли пор, $T = 873 \text{ К}$

Давление водорода на входной стороне и давление водорода в порах вблизи входной стороны связаны с концентрацией в растворе вблизи входной стороны одним и тем же законом Сиверта. Поэтому при изменении температуры мембраны давление в порах вблизи входной стороны остается неизменным, несмотря на то, что

концентрация в растворе изменяется. То же самое происходит и в объеме мембраны. Концентрация изменяется по толщине линейно, а давление в порах пропорционально квадрату концентрации. В результате давление в порах и в объеме мембраны не изменяется с температурой. Количество же водорода в поре при определенном давлении обратно пропорционально температуре: $n = p / kT$.

Таким образом, количество водорода, накопленного в порах, обратно пропорционально температуре и прямо пропорционально давлению на входной стороне и величине пористости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crank. J. The mathematics of diffusion. Oxford University Press, 1975. 421 с.
2. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 124 с.
3. Waelbroeck F., Wienhold P., Winter J., Rota E., Banno T. // KFA Jülich Report Juül. 1966. Jülich. 1984.
4. Pick M.A., Sonnenberg K. // J.Nucl.Mater. 1985. 131. № 208. С. 1703.
5. Richards P.M. // J.Nucl. Mater, 1988. 152. № 246. С. 246.
6. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 т. Т.V. Статистическая физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 616 с.
8. Daynes. // H. Proc.Roy.Soc. 1920. 97. С. 286-307.
9. Smithells C. J., Ransley C. E. // Proc. Roy. Soc. London. 1936. 157. С. 292.
10. McNabb A., Foster P.K. Trans. // IAME. 1963. 227. С. 618.
11. Wang J. // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1936. 32. С.657.
12. Ali-Khan I., Dietz K.J., Waelbroeck F.G., Wienhold P., // J.Nucl.Mater. 1978. 76&77. С. 337.
13. Baskes M.I., Bauer W., Wilson K.L. // Nucl.Mater J. 1982. 111&112. № 663. С. 663.
14. Andrew P.L., Haasz A.A. // J. Appl. Phys. 1992. 72. №7. С. 2749.
15. Longhurst G. // J. Nuclear Mater. 1985. 131. С. 61.
16. Borgschulte A., Gremaud R., Griessen R. // Physical Review. 2008. В 78. 094106.
17. Kompaniets T., Kurdyumov A. // Progress in Surface Science. 1984. 17. С. 75-152.
18. Взаимодействие водорода с металлами, сб. / под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 294 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ	3
1.1. Закон Фика	3
1.2. Диффузия во внешнем поле	7
1.3. Общая схема взаимодействия водорода с поверхностью	9
1.4. Закон Сивертса и коэффициент рекомбинации	13
1.5. Симметричные и асимметричные схемы	17
1.6. Применимость классической схемы. Формула Ванга	22
ГЛАВА 2. ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОДНОСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ	32
2.1. Система уравнений для описания проницаемости	32
2.2. Стационарная проницаемость	38
2.3. Динамика проникновения в DLR.....	56
2.4. Динамика проникновения в SLR	61
2.5. Применимость аналитических выражений для временных зависимостей проникающего потока	62
2.6. Определение коэффициента диффузии	67
ГЛАВА 3. МНОГОСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ	71
3.1. Проницаемость через многослойные мембраны	71
3.2. Классификация многослойных мембран	74
3.3. Проницаемость через мембраны с неоднородными свойствами.....	75
3.4. Коэффициент снижения проницаемости	76
3.5. Влияние перестановок слоев на проницаемость	79
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ	83
4.1. Влияние шероховатости поверхности	83
4.2. Влияние трещин в защитном слое	97

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ В ОБЪЕМЕ МАТЕРИАЛА ..	107
5.1. Проницаемость в поле дефектов	107
5.2. Влияние пор	133
Список литературы.....	141

Александр Александрович Писарев
Игорь Владимирович Цветков
Евгений Дмитриевич Маренков
Семен Семенович Ярко

Проницаемость водорода через металлы

Учебное пособие

Печать пособия выполнена с оригинал-макета,
предоставленного авторами

Подписано в печать 08.12.2008. Формат 60х84 1/16
Печ. л. 9,0. Уч.-изд.л.10,0. Тираж 150 экз.
Изд. № 4/17. Заказ №

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).
115409, Москва, Каширское ш., 31

Типография издательства «Тривант».
г. Троицк Московской обл.